



**Alexandra Maria
Emídio Viana da Silva**

**Emissões fugitivas de partículas para a atmosfera:
caracterização, impactos e mitigação**

**Fugitive emissions of particles to atmosphere:
characterization, impacts and mitigation**



Universidade de Aveiro
2017

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Alexandra Maria
Emídio Viana da Silva**

**Emissões fugitivas de partículas para a atmosfera:
caracterização, impactos e mitigação**

**Fugitive emissions of particles to atmosphere:
characterization, impacts and mitigation**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Isabel Miranda, professora catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e sob co-orientação científica da Doutora Susana Marta Almeida, Investigadora do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Apoio Financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), no âmbito do Projeto de Investigação PMfugitive "Mitigação dos impactos ambientais e na saúde das partículas resultantes de emissões fugitivas" (PTDC/AAC-AMB/098825/2008).

Apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do POPH-QREN, participado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e por fundos nacionais do MCTES, à Bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/78698/2011.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos”

Eleanor Roosevelt

o júri

presidente

Doutor Joaquim Arnaldo Carvalho Martins
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Catedrática, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Célia dos Anjos Alves
Investigadora Principal, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Cristina Maria Roque Ramiro de Oliveira
Investigadora Auxiliar, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutora Susana Patrícia Costa Viegas
Professora Adjunta da Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa

Doutora Isabel Maria de Freitas Abreu dos Santos
Consultora na SAPEC, Parques Industriais, S.A,

agradecimentos

Este trabalho foi resultado da colaboração de várias pessoas e entidades, as quais contribuíram para a minha aprendizagem e crescimento tanto ao nível científico como pessoal.

Agradeço à minha orientadora Professora Doutora Ana Isabel Miranda por ter aceite a orientação desta tese e pelo acompanhamento, apreciações, sugestões que contribuíram para o amadurecimento dos conhecimentos, necessários à realização deste trabalho. Um especial agradecimento à minha orientadora Doutora Marta Almeida por ter estado sempre presente na condução desta tese, pelo seu contínuo suporte, motivação e transmissão do seu conhecimento.

Aos meus colegas do C²TN do IST pela troca de experiências e pelos momentos de convívio que partilhámos. Carla Ramos, Joana Lage, Marina Silva, Nuno Canha, Ana Cruz, Susana Sarmento, Tiago Faria, Catarina Galinha, Isabel Dionísio e Teresa Fernandes.

Aos estudantes estagiários Ana Isabel Pedro, Ana Isabel Silva, Ana Lopes, Sérgio Almeida, André Shataloff, Eva Henriques e Maria Miranda. A todos eles o meu agradecimento pela colaboração.

Às instituições: Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, nomeadamente à Elisa Sá, à Patrícia Fernandes e à Sandra Rafael pelo seu apoio e hospitalidade. Ao Doutor Fernando Martín do *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas* (CIEMAT) pertencente à Divisão de Poluição Atmosférica em Madrid pelo acolhimento e formação facilitada na aplicação dos modelos de dispersão inversa.

Às diferentes empresas colaborantes deste estudo pela abertura das suas portas, disponibilização de dados operacionais e acolhimento durante a realização dos diferentes trabalhos realizados em campo.

À Administração Central de Sistema de Saúde (ACSS), à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo (CCDR-LVT), nomeadamente à Eng^a Luísa Nogueira, à escola Básica dos Arcos pelo suporte na instalação dos equipamentos de amostragem e pela cedência de dados.

Especial agradecimento para a Doutora Cristina Oliveira e Professora Doutora Filomena Camões da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) pelo apoio no trabalho laboratorial em cromatografia.

À minha família, mãe, irmã, cunhados e prezados sogros pela compreensão e suporte familiar.

Ao meu marido Gonçalo que sempre me apoiou, e me incentivou nos momentos mais difíceis, dando suporte ao nível familiar, contribuindo para que esta tese chegasse a este ponto. Aos meus filhos Afonso e Henrique, agradeço a compreensão pelas ausências de tempo que passaram.

Grata a todos pela confiança.

palavras-chave

Qualidade do ar, poluentes atmosféricos, partículas, emissões fugitivas, caracterização química, monitorização, modelação.

resumo

Esta tese visa caracterizar a qualidade do ar na região de Setúbal, avaliar os impactos das partículas na qualidade do ar e na saúde humana, identificar as fontes de emissão localizadas na região, avaliar o contributo das emissões fugitivas para a degradação da qualidade do ar e identificar ações mitigadoras que potenciem uma redução das concentrações de partículas na atmosfera.

Para alcançar os objetivos propostos integraram-se diferentes técnicas de medição e de análise de partículas atmosféricas - amostradores de partículas em filtros, instrumentos de leitura direta de poluentes e de variáveis meteorológicas, técnicas analíticas nucleares e cromatografia iónica - e vários modelos matemáticos, tais como modelos no recetor, de dispersão e de dispersão inversa.

O estudo da qualidade do ar no centro urbano-industrial de Setúbal, ao longo de 9 anos (2003-2012), permitiu constatar que as concentrações de partículas apresentaram uma tendência decrescente, devido a razões tecnológicas e económicas. No entanto, a concentração de material particulado em suspensão na atmosfera continua a não cumprir os valores guia da Organização Mundial de Saúde, existindo associações positivas entre os níveis de concentração de partículas e as admissões hospitalares, relacionadas com doenças respiratórias.

Através da utilização de modelos de qualidade do ar identificou-se o tráfego automóvel como a principal fonte de emissão no centro urbano de Setúbal. Na zona industrial da Mitrena verificou-se que o aerossol secundário e o aerossol mineral, resultante da ressuspensão e proveniente de emissões fugitivas, apresentam a maior contribuição para a massa de material particulado com um diâmetro equivalente inferior a 10 μm (PM10). As emissões fugitivas têm um papel muito relevante na qualidade do ar na zona da Mitrena contribuindo, em média, para 20% dos níveis de PM10. Esta tese desenvolveu metodologias para a caracterização de emissões fugitivas em portos e analisou as características físicas e químicas dessas emissões. Demonstrou que existe um aumento significativo das concentrações de material particulado e elementos químicos durante o processo de manuseamento de materiais a granel e que esse aumento depende das características químicas e granulométricas dos materiais, das condições meteorológicas e dos procedimentos utilizados pelos operadores do porto.

O resultado deste estudo constitui um importante contributo para a adoção de medidas de mitigação de material particulado no ar ambiente, assentes fundamentalmente nos processos de carga e descarga, armazenamento e transporte associados aos portos.

Keywords

Air quality, atmospheric pollutants, particles, fugitive emissions, chemical characterization, monitoring, modelling.

Abstract

This thesis aims to characterize air quality in Setúbal region, to assess the impacts of particles on air quality and on human health, to identify emission sources, to evaluate the contribution of fugitive emissions to the degradation of air quality and to identify mitigation actions that promote a reduction of particulate matter concentrations in the air.

In order to reach the proposed objectives different techniques were used to monitor and characterize atmospheric particles, such as samplers to collect particles in filters, direct pollutant reading equipment, meteorological instruments, nuclear analytical techniques and ion chromatography. Moreover, receptor, dispersion and inverse dispersion models were used to assess the contribution of emission sources to the air quality.

The study of air quality in the urban-industrial center of Setúbal, along 9 years (2003-2012), showed that the concentration of particles presented a decreasing trend, due to technological and economic reasons. However, it has been found that the concentration of suspended particulate matter in the air continues to fail accomplishing the World Health Organization guidelines, with positive associations between particle levels and hospital admissions related to respiratory diseases.

The use of air quality models allowed identifying road traffic as the main emission source in the urban center of Setúbal. In Mitrena industrial zone, the secondary aerosol and the mineral aerosol, resulting from dust resuspension and fugitive emissions, have shown the greatest contribution to the total mass of PM₁₀. Fugitive emissions play a very important role in the air quality in Mitrena contributing on average to 20% of the PM₁₀ levels.

This thesis developed methodologies for the characterization of fugitive emissions in harbors and analyzed the physical and chemical characteristics of these emissions. Results show that there is a significant increase of particulate matter and chemical elements concentrations during the handling of bulk material and this increase depends on the chemical and granulometric characteristics of the materials, weather conditions and procedures used by the harbor operators. This study identified particulate matter in the air mitigation measures, which are mainly based on loading, unloading, storage and transportation processes associated with harbor activities.

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Abreviaturas

1	Introdução	1
1.1	O material particulado.....	1
1.2	Efeitos na saúde.....	4
1.3	Quadro legislativo e regulamentar.....	9
1.4	Emissões fugitivas em portos.....	15
1.5	Objetivos de investigação e estrutura do trabalho	18
2	Caracterização da qualidade do ar e impactos na saúde humana	25
2.1	Localização e caracterização da região de estudo	26
2.2	Caracterização da qualidade do ar.....	29
2.2.1	Monitorização em contínuo	31
2.2.2	Campanhas de amostragem.....	35
2.3	Efeitos do material particulado na saúde.....	39
2.3.1	Metodologia.....	39
2.3.2	Resultados	46
2.4	Composição química do material particulado.....	48
2.4.1	Análise de ativação com neutrões - INAA	49
2.4.2	Cromatografia iónica	51
2.4.3	Resultados	52
2.4.3.1	Especiação química	56
2.4.3.2	Evolução temporal das concentrações de elementos químicos.....	59
2.4.3.3	Balanço iónico.....	60
2.4.3.4	Contribuição das partículas finas e grosseiras para o PM10	63
2.4.3.5	Fatores de Enriquecimento.....	64
2.5	Conclusões.....	66
3	Identificação de fontes emissoras de partículas	71
3.1	Identificação de fontes através de modelos no recetor.....	71
3.1.1	Tipos de modelos no recetor	71
3.1.2	Aplicação do PMF	73
3.2	Identificação de fontes através de modelos de dispersão	78
3.2.1	Tipos de modelos de dispersão	79
3.2.2	O modelo TAPM	82
3.2.3	Inventário das fontes e emissões de partículas	84
3.2.4	Aplicação do Modelo TAPM.....	96
3.3	Conclusões.....	103
4	Emissões de partículas num terminal Portuário.....	107
4.1	Funções e operações no terminal portuário.....	107
4.2	Metodologia de caracterização das emissões fugitivas.....	108
4.2.1	Operações de carga e descarga	109
4.2.2	Equipamento de medição e técnicas analíticas	112
4.3	Caracterização dos materiais manuseados durante as avaliações da qualidade do ar.....	115

4.4	Composição de PM durante as operações no porto	122
4.5	Estimativa de emissões fugitivas	127
4.5.1	Modelação de Dispersão Inversa.....	127
4.5.2	Aplicação do MELPUFF ao terminal portuário	129
4.6	Medidas de melhoria e mitigação em portos.....	133
4.6.1	Ações de mitigação	135
	Manuseamento do material na carga/descarga.....	135
	Armazenamento	135
	Estradas e transporte de veículos.....	136
4.6.2	Programas de monitorização da qualidade do ar	138
4.6.3	Gestão ambiental e padrões de sustentabilidade nos portos.....	138
4.7	Conclusões.....	139
5	Conclusões Finais	143
	Referências	149

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Emissões de PM10 e PM2,5 nos 28 países da UE, por setor de atividade, em 2014 (EEA, 2016a).....	3
Figura 1.2 – Concentração média anual de PM10 e de PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) em 3000 áreas urbanas, entre 2008 e 2015 [URL5].....	7
Figura 1.3 - Representação esquemática do enquadramento legislativo em matéria de qualidade do ar ambiente e emissões de partículas.....	9
Figura 1.4 – Concentração média diária de PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) e concentração média anual de PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nos estados membros da UE, em 2014 (EEA, 2016b). Os círculos a vermelho indicam concentrações acima do valor limite.	11
Figura 1.5 – Representação esquemática da metodologia desenvolvida.....	20
Figura 2.1 - Metodologia usada para a caracterização da qualidade do ar e saúde humana na região de Setúbal.	26
Figura 2.2- Delimitação da zona de estudo.....	28
Figura 2.3– Localização das 9 estações de monitorização consideradas neste trabalho. Urbana de fundo.....	31
Figura 2.4 - a) Média anual, número de excedências relativas ao valor limite diário e máximo da média diária para PM10 e b) média anual e máximo da média diária para PM2,5.	32
Figura 2.5 - Médias mensais de PM10 e PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) obtidas nas estações de monitorização entre os anos de 2003-2012.	33
Figura 2.6 – Concentração média horária de PM10 e PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) para a) dias da semana e para b) fins de semana, durante os anos de 2003 a 2012, para as 8 estações selecionadas. ...	35
Figura 2.7– a) Esquema da unidade de filtros em cascata utilizada no amostrador Gent; b) Esquema do amostrador Gent que representa os vários constituintes do amostrador (Hopke <i>et al.</i> , 1997).....	36
Figura 2.8 - Coletor Gent instalado na estação de monitorização da qualidade do ar de Quebedo.....	37
Figura 2.9 - Concentrações de PM2,5 PM2,5-10 e PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) medidas na estação de Quebedo e Mitrena.	38
Figura 2.10 - Área onde foi realizado o estudo do impacto das partículas na saúde. Localização dos dois municípios: Setúbal e Palmela. Distribuição espacial das quatro estações de monitorização de qualidade do ar (A-Arcos, Q-Quebedo, C-Camarinha, F-Fernando Pó) e do Hospital (H).	39
Figura 2.11 – Número de internamentos semanais no hospital de Setúbal, tendo como causas doenças respiratórias e circulatórias (2005-2009).	41
Figura 2.12 – a) Piscina do RPI; b) sistema de troca automática de amostras, associado ao detetor de germânio hiperpuro.	51
Figura 2.13 – Cromatógrafo iónico DIONEX DX500.	52
Figura 2.14 – Resultados referentes às amostras medidas na estação industrial da Mitrena; a) razão La/Ce em função da direção do vento e b) razão La/Sm versus La/Ce. A direção do vento é resultante de dados de uma estação fixa meteorológica instalada no porto do Trem Naval... ..	58
Figura 2.15 - Comparação da concentração (ng.m^{-3}) dos componentes de PM2,5 e PM2,5-10 medidas em Quebedo e na Mitrena.	59
Figura 2.16 – Concentração mássica (ng.m^{-3}) de 20 elementos medidos nas PM2,5 e PM2,5-10 em duas campanhas realizadas na zona industrial: Faralhão (1998) e Mitrena (2011).....	60
Figura 2.17- Contribuição relativa de PM2,5 e PM2,5-10 para os níveis de PM10 no Quebedo e na Mitrena, por espécie química.....	64
Figura 2.18 - Fatores de enriquecimento estimados para o Quebedo e Mitrena, usando Sc como elemento de referência e a composição do solo de Mason e Moore (1982).	65

Figura 3.1 – Contribuição (em %) das diferentes fontes identificadas para a massa total de PM _{2,5} nas estações de Quebedo e Mitrena.	74
Figura 3.2 – Contribuição (em %) das diferentes fontes identificadas para a massa total de PM ₁₀ nas estações de Quebedo e Mitrena.	76
Figura 3.3 – Contribuição dos fatores para a massa total de PM ₁₀ e PM _{2,5} no Quebedo e na Mitrena.	77
Figura 3.4 – Contribuição média, em termos relativos (%) e absolutos ($\mu\text{g.m}^{-3}$), dos fatores para o PM _{2,5} e PM ₁₀ , no Quebedo e na Mitrena.	78
Figura 3.5 - Pluma típica de uma fonte pontual elevada, onde Δh =altura de sobre-elevação da pluma, h_s =altura da chaminé.	80
Figura 3.6 - Estrutura de funcionamento do Modelo TAPM (adaptação de Ribeiro, 2005).	83
Figura 3.7 – Distribuição percentual das emissões de PM ₁₀ por atividade, em Setúbal, para o ano de 2009.	85
Figura 3.8 – Localização das principais indústrias no complexo industrial de Setúbal, zona da Mitrena.	86
Figura 3.9 - Emissões (g.s^{-1}) provenientes das fontes pontuais consideradas.	89
Figura 3.10 - Localização dos postos de contagem na Mitrena.	90
Figura 3.11 - Número de veículos contados no dia 3 de fevereiro (Domingo) e no dia 4 de fevereiro (2ª feira).	91
Figura 3.12 - Nº total de veículos observados na campanha de contagem que decorreu no dia 26 de fevereiro, onde se identificam os 25 troços, correspondentes a ligações entre dois pontos.	92
Figura 3.13 - Emissões (g.s^{-1}) de PM ₁₀ , NO _x e COV, do tráfego automóvel, para cada troço considerado.	94
Figura 3.14 - Fontes fugitivas existentes na Mitrena.	94
Figura 3.15 - Emissões (g.s^{-1}) de PM ₁₀ provenientes das fontes fugitivas identificadas na Mitrena.	95
Figura 3.16 - Domínios de estudo.	97
Figura 3.17 - Fontes pontuais, de tráfego e de emissões fugitivas consideradas na simulação da qualidade do ar.	98
Figura 3.18 - Concentração média de PM ₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$), ao nível do solo, estimada para o período de Inverno e de Verão, considerando as emissões em grelha e: apenas as fontes pontuais; as fontes pontuais e o tráfego; e as fontes pontuais, o tráfego e as emissões fugitivas.	99
Figura 3.19 - Concentração máxima de PM ₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$), ao nível do solo, estimada para o período de Inverno e de Verão considerando as emissões em grelha e: apenas as fontes pontuais; as fontes pontuais e o tráfego; e as fontes pontuais, o tráfego e as emissões fugitivas.	100
Figura 3.20 - Razão entre os valores de PM ₁₀ obtidos incluindo emissões fugitivas e sem fugitivas. À esquerda razão entre os resultados dos cenários 5 e 3 (Inverno) e à direita razão entre os resultados dos cenários 6 e 4 (Verão).	101
Figura 3.21- a) Contribuição das fontes pontuais, tráfego e emissões fugitivas para os valores médios de PM ₁₀ , referentes ao número de dias das duas campanhas realizadas de inverno e verão; b) Contribuição relativa das diferentes fontes identificadas.	102
Figura 4.1 - Localização dos pontos de amostragem (A, B e D), do local de descarga (X) e das pilhas de material pulverulento. Identificação do percurso de veículos pesados.	109
Figura 4.2- a) Acelerador Van de Graaf; b) Aquisição de dados.	114
Figura 4.3 - Granulometria dos materiais fosforite da Síria, fosforite de Marrocos, adubo e açúcar.	116
Figura 4.4 - Concentrações médias ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de PM medidas no porto, durante o manuseamento de diferentes materiais.	117

Figura 4.5 - Concentrações de PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) medidas nos locais A e B, durante a 1ª campanha de amostragem.	118
Figura 4.6 - Rosas do poluente PM10 correspondente ao manuseamento de adubo, fosforite da Síria e fosforite de Marrocos, na 1ª campanha de amostragem.....	119
Figura 4.7 - Concentrações ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de PM10 medidas nos locais A, B e D durante a 2ª campanha, referente à descarga de açúcar.....	120
Figura 4.8 - Rosas do poluente PM10 correspondentes ao manuseamento de açúcar, na 2ª campanha de amostragem.	121
Figura 4.9 - Representação ilustrativa da dispersão do material a granel durante o manuseamento (Martín <i>et al.</i> , 2002).	128
Figura 4.10 – Dispersão de um traçador associado à emissão de PM por uma descarga do material fosforite proveniente de Marrocos, durante as 7 h de descarga.	130
Figura 4.11- Piso do cais coberto de material poeirento no porto seleccionado.	136
Figura 4.12 - Observação de estacionamento de veículo automóvel junto à zona de operações portuárias.	137

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Características dos terminais portuários de Setúbal.	29
Tabela 2.2- Descrição das 9 estações de monitorização estudadas em Setúbal.....	30
Tabela 2.3 - Descrição da classificação estatística internacional de doenças e os seus códigos ICD-9 e ICD-10.	41
Tabela 2.4 - Estatísticas de internamentos diários no hospital de Setúbal, para os escalões etários 0-14,	42
Tabela 2.5 - Modelos utilizados baseados nas variáveis de exposição e resposta ao longo do tempo (Almeida <i>et al.</i> , 2014a).	44
Tabela 2.6 - Semi-elasticidade de alteração nas admissões hospitalares por $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de alteração nas concentrações de partículas atmosféricas, para relações entre admissões hospitalares e partículas atmosféricas que são significativas ($p < 0,05$) pelo menos para um modelo.	46
Tabela 2.7 - Concentrações de PM _{2,5} e PM _{2,5-10} amostradas em Quebedo, durante o inverno e verão e durante o período de dia e de noite. Os valores das concentrações iónicas e elementares estão em ng.m^{-3} , os valores de PM estão em $\mu\text{g.m}^{-3}$	54
Tabela 2.8 - Concentrações de PM _{2,5} e PM _{2,5-10} amostradas na Mitrena, durante o inverno e verão, durante o período de dia e de noite. Os valores das concentrações iónicas e elementares estão em ng.m^{-3} , os valores de PM estão em $\mu\text{g.m}^{-3}$	55
Tabela 2.9 - Concentrações médias e desvios-padrão (valores em ng.m^{-3}) associados aos iões acetato, fosfato, fluoreto, brometo e trimetilamónio, em amostras de aerossóis recolhidas na Mitrena.	62
Tabela 3.1 - Lista de modelos usados para simular PM.	81
Tabela 3.2 - Setores de atividade SNAP.	85
Tabela 3.3 - Caracterização das fontes pontuais e apresentação das suas emissões.	88
Tabela 3.4 - Equações utilizadas no cálculo das emissões fugitivas.	95
Tabela 3.5 - Características dos domínios.	97
Tabela 3.6 – Fontes de emissão consideradas em cada simulação.....	98
Tabela 4.1- Principais características das operações de manuseamento de materiais no terminal portuário selecionado (data, tipo de material, períodos de carga e descarga e condições de operação), ao longo das duas campanhas.....	111
Tabela 4.2- Equipamentos utilizados na monitorização das emissões fugitivas provenientes do manuseamento de material a granel no terminal portuário.	113
Tabela 4.3 - Concentração (mg.kg^{-1}) de elementos químicos no material manuseado e no aerossol.	123
Tabela 4.4 - Concentração (ng.m^{-3}) de elementos químicos nas partículas finas (PM _{2,5}) amostradas durante as diferentes operações no terminal portuário.	125
Tabela 4.5 - Concentração (ng.m^{-3}) de elementos químicos nas partículas grosseiras (PM _{2,5-10}) amostradas durante as diferentes operações no terminal portuário.	126
Tabela 4.6 - Condições de simulação e valores estimados de emissão de PM associada à descarga de fosforite de Marrocos.....	131
Tabela 4.7 – Classes de insolação em função da radiação solar incidente (Martín <i>et al.</i> , 2002).	131
Tabela 4.8 – Critério de atribuição das classes de estabilidade (Martín <i>et al.</i> , 2002).....	131
Tabela 4.9 - Taxas de emissão (kg.h^{-1}) estimadas pelo modelo MELPUFF e pela aplicação de fatores de emissão.	132
Tabela 4.10 - Análise de sensibilidade relativamente a algumas variáveis de entrada no modelo MELPUFF.	133

Abreviaturas

ACSS	Administração Central do Sistema de Saúde
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
APSS	Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, SA
AQMP	<i>Air Quality Monitoring Program</i>
AVC	Acidente Vascular Cerebral
BC	<i>Black Carbon</i>
BMQ	Balanço Mássico Químico
CAFE	<i>Clean Air For Europe</i>
CCDR-LVT	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo
CE	Comissão Europeia
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CI	Cromatografia Iónica
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQE	Centro de Química Estrutural
CSIRO	<i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation</i>
DA	Diâmetro Aerodinâmico
DP	Desvio Padrão
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EMEP	<i>European Monitoring and Evaluation Programme</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ESPO	<i>The European Sea Ports Organisation</i>
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
FCUL	Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
FE	Fator de Enriquecimento
GIC	Grandes Instalações de Combustão
HADA	<i>Hierramenta Automática de Diagnóstico Ambiental</i>
IAPH	<i>International Association of Ports and Harbors</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICD	Classificação Estatística Internacional de Doenças
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IMO	<i>International Maritime Organization</i>
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>
INE	Instituto Nacional de Estatística

INERPA	Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas
IPCC	<i>Intergovernmental Pannel on Climate Change</i>
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>
ISO	<i>International Organization for Standarization</i>
LD	Limite de Detecção
LRTAP	<i>Long Range Transboundary Air Pollution</i>
MARPOL	Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios
MIC	Médias Instalações de Combustão
MO	Matéria Orgânica
MTD	Melhores Técnicas Disponíveis
NEC	<i>National Emission Ceiling</i>
NO_x	Óxidos de Azoto
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OLS	<i>Ordinary Least Squares Linear Regression</i>
OMI	Organização Marítima Internacional
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PERS	<i>Port Environmental Review System</i>
PIXE	<i>Particle Induced X-ray Emission</i>
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i>
PM	<i>Particulate Matter</i>
PM10	Partículas com um diâmetro aerodinâmico equivalente igual ou inferior a 10 µm
PM2,5	Partículas com um diâmetro aerodinâmico equivalente igual ou inferior a 2,5 µm
RDM	<i>Reverse Dispersion Model</i>
REE	Elemento de terra rara
RNES	Reserva Natural do Estuário do Sado
Ro-Ro	<i>Roll on - Roll off</i>
RPI	Reator Português de Investigação
SECA	<i>Sulfur Emission Control Area</i>
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SNAP	<i>Selected Nomenclature for Sources of Air Pollution</i>
SO_x	Óxidos de Enxofre
T1/2	Tempo de semi-vida
TAPM	<i>The Air Pollution Model</i>
TMA	Trimetilamina
TREM	<i>Transport Emission Model for Line Sources</i>

UE	União Europeia
UFP	Partículas Ultrafinas
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
US-EPA	Agência Americana de Proteção do Ambiente
VLNE	Valor Limite Nacional de Emissão
WHO	<i>World Health Organization</i>
ZPE	Zona de Proteção Especial

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar é não só um problema ambiental, mas também social, na medida em que diferentes poluentes, provenientes de variadas fontes, interagem de diversas maneiras na atmosfera, provocando efeitos adversos na saúde humana, ecossistemas e no clima, implicando desafios distintos em termos de gestão e mitigação (EEA, 2015a). A qualidade do ar é afetada, não só por emissões locais, mas também pela interação entre poluentes atmosféricos, que foram formados e transportados a longas distâncias.

Na Europa, a poluição do ar é identificada como um dos maiores riscos para a saúde. O número de vítimas resultantes de uma qualidade do ar deficiente é superior ao número de vítimas decorrente de acidentes de viação, sendo a qualidade do ar a principal causa ambiental de morte prematura na União Europeia (UE) [URL1].

As partículas, juntamente com o ozono troposférico (O_3) e o dióxido de azoto (NO_2), são os poluentes atmosféricos mais preocupantes para a saúde humana, a nível mundial e europeu. De acordo com a Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency* – EEA) (EEA, 2015a), em 2013, 87% da população urbana na Europa esteve exposta a concentrações de material particulado, com um diâmetro equivalente inferior a $2,5\ \mu m$ ($PM_{2,5}$), superiores ao valor definido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), para a proteção da saúde humana e estima-se que as partículas finas no ar ambiente sejam responsáveis pela redução da esperança média de vida na UE em mais de 8 meses.

1.1 O material particulado

O material particulado, do inglês “*particulate matter*” (PM), ou poeiras, é uma mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas na atmosfera. A sua origem pode ser natural (saís marinhos, cinzas vulcânicas, erosão do solo, pólen) ou antropogénica, resultante maioritariamente de processos de combustão. As PM_{10} referem-se a partículas com um diâmetro aerodinâmico equivalente igual ou menor que $10\ \mu m$ e as $PM_{2,5}$ referem-se às partículas finas com diâmetro aerodinâmico equivalente igual ou menor que $2,5\ \mu m$. A produção de partículas ou poeiras pode resultar de: (i) processos mecânicos; (ii) reações físicas ou químicas e (iii) ressuspensão de partículas [URL2].

Além da classificação pelo seu tamanho, o PM pode ser diferenciado, de acordo com a sua proveniência, em partículas primárias e secundárias. O PM pode ser emitido diretamente para a atmosfera, por exemplo, a partir da exaustão de veículos ou

chaminés, designando-se por PM primário, ou ser formado na atmosfera a partir de compostos gasosos através de reações químicas, que envolvem o oxigénio atmosférico, vapor de água, espécies reativas e gases orgânicos provenientes de fontes naturais e antropogénicas, designando-se por PM secundário (Ohlström *et al.*, 2006; APA, 2015).

De acordo com a sua fonte, as partículas têm diferentes composições químicas. Putaud *et al.* (2010) efetuaram um estudo da composição química de PM_{2,5}, na Europa e no Norte da América, e verificaram que a matéria orgânica (MO), os sulfatos, os nitratos e o amónio contribuíam entre 50 a 60%, para a composição do aerossol resultante de fontes de combustão. A MO é a principal componente dos aerossóis secundários e está presente nos aerossóis emitidos por fontes naturais e antropogénicas.

Diferentes tipos de aerossóis reagem de forma diferente à exposição solar. Partículas que contêm compostos de enxofre e azoto, como o sal marinho, amónio (NH_4^+), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e compostos orgânicos tendem a refletir toda a luz solar, tendo um efeito de arrefecimento do planeta Terra. Por outro lado, as partículas de carbono negro (*Black Carbon* - BC) absorvem a radiação solar, contribuindo para o aquecimento global (EEA, 2013a).

O BC tem sido largamente discutido pela comunidade científica como um exemplo de poluente do ar que afeta a saúde humana e contribui para as alterações climáticas (UNEP/WMO, 2011; Bond *et al.*, 2013; IPCC, 2013) [URL3]. As suas principais fontes estão relacionadas com o transporte rodoviário (sobretudo a gasóleo), máquinas móveis não rodoviárias (como máquinas florestais), transporte marítimo, aquecimento doméstico e queima de biomassa a céu aberto (incêndios florestais e queima de resíduos agrícolas) (EEA, 2013b). O aerossol que contém o BC pode ser transportado a longas distâncias e misturar-se durante o transporte com outros aerossóis, como nitratos, sulfatos e cinzas.

As fontes antropogénicas de PM estão predominantemente em áreas urbanas e industriais e incluem a queima de combustíveis fósseis, para diferentes fins, como produção de energia, atividades industriais, incineração, transportes e uso doméstico, assim como a erosão do pavimento pelo tráfego e abrasão dos travões e pneus (EEA, 2016a). Na Figura 1.1 apresenta-se a distribuição percentual do contributo de diferentes setores de atividade para as emissões de PM_{2,5} e de PM₁₀, em 2014, na UE.

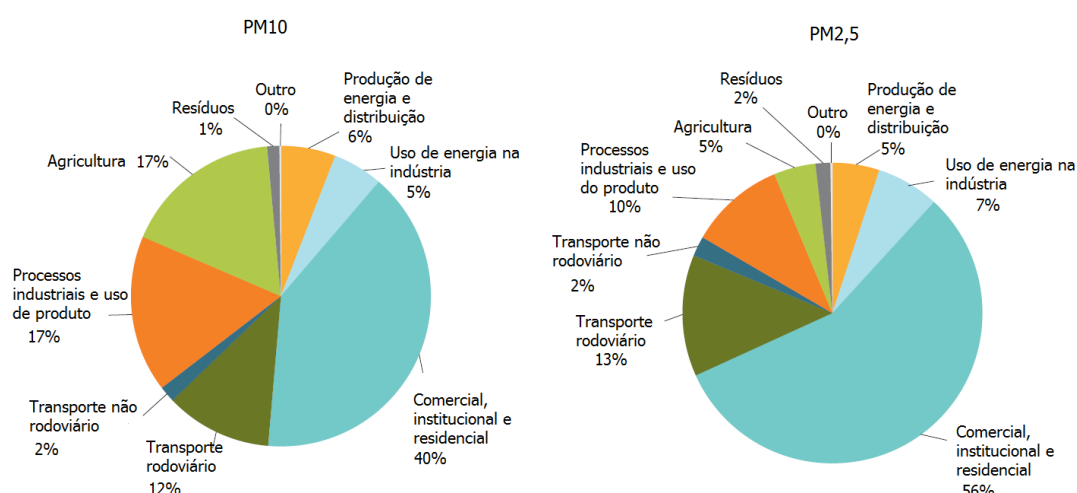


Figura 1.1 - Emissões de PM10 e PM2,5 nos 28 países da UE, por setor de atividade, em 2014 (EEA, 2016a).

A análise da Figura 1.1 permite constatar que a fonte mais importante de PM10 e PM2,5 está associada ao setor comercial, institucional e doméstico, com um contributo de 40% e 56%, respetivamente. O setor rodoviário contribui com 12 e 13% para as emissões de PM10 e PM2,5. O aporte dos processos industriais e do uso de produto e do setor agrícola é mais notório no que se refere às emissões de PM10, atingindo ambos 17%.

A ressuspensão de poeiras e solo é também uma fonte relevante para a concentração de partículas, principalmente em regiões áridas ou durante episódios de transporte de poeiras a longas distâncias, podendo representar 50 a 70% das poeiras naturais (Ginoux *et al.*, 2004; Tegen e Schepanski, 2009). Estas poeiras são tipicamente compostas por silício, alumínio e potássio (Kampa e Castanas, 2008; Han *et al.*, 2014). O aerossol proveniente de poeira mineral é um componente dominante do aerossol atmosférico em muitas regiões do planeta (Fuzzi *et al.*, 2015). A maior fonte natural de aerossol é o deserto do Sahara (Karanasiou *et al.*, 2012). A região do sul da Europa, onde Portugal se inclui, sofre frequentemente os efeitos deste transporte de PM de África (Shrestha *et al.*, 2012; WHO, 2013a).

As emissões fugitivas têm uma contribuição relevante para os níveis de PM no ar ambiente. Estão relacionadas com as atividades de construção, com o manuseamento de materiais industriais e de materiais mineiros, com as partículas provenientes de estradas pavimentadas e não pavimentadas e com a ação de ressuspensão provocada pelo vento. As atividades portuárias, com todas as suas operações envolvidas, nomeadamente o manuseamento de materiais sólidos, o transporte rodoviário associado às operações de descarga e os transportes marítimos, produzem uma quantidade relevante de partículas

atmosféricas (Santacatalina *et al.*, 2010; Viana *et al.*, 2014; Pérez *et al.*, 2016), com impacto na qualidade do ar (CE, 2013a).

Segundo Pérez *et al.* (2016), a contribuição estimada das emissões portuárias na área urbana de Barcelona varia entre 9 e 12% para o PM10 e entre 11 e 15% para o PM2,5 e pode ser atribuída principalmente à queima de combustíveis fósseis e à formação de sulfato de amônio. Viana *et al.* (2014) verificaram que, nas áreas costeiras europeias, as emissões dos barcos são responsáveis por entre 1 e 7% de PM10 e 1 e 14% de PM2,5. Este setor assume especial importância, pois os portos estão normalmente localizados próximo de centros urbanos, contribuindo para o aumento das emissões de partículas para a atmosfera e afetando os níveis de qualidade do ar.

Na União Europeia localizam-se mais de 1200 portos comerciais, sendo a Europa uma das regiões com maior densidade portuária de todo o mundo. A previsão de aumento de 50% do tráfego de mercadorias que transita nos portos da UE, com uma frota mundial prevista de 100000 navios em atividade, em 2030, representa um enorme desafio. Este aumento tem impactos não só ao nível da criação de empregos, mas também, e com grande relevância ao nível ambiental (CE, 2013b). De acordo com o relatório europeu de sustentabilidade para o setor dos portos [URL4], a qualidade do ar tem vindo a assumir um papel relevante no âmbito das preocupações ambientais, estando desde o ano de 2013 em 1º lugar nas 10 principais prioridades ambientais do setor. No que respeita às poeiras, o setor portuário coloca-as na 9ª posição do top 10 das preocupações ambientais.

1.2 Efeitos na saúde

Durante as últimas décadas, as partículas antropogénicas têm atraído muita atenção, devido aos efeitos adversos na saúde e à sua influência sobre as alterações climáticas. Segundo as perspetivas da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), “a poluição atmosférica urbana deverá tornar-se a primeira causa ambiental de mortalidade em todo o mundo até 2050, à frente da poluição da água e da falta de saneamento” (OECD, 2012). Segundo esta estimativa “o número de mortes prematuras devido à exposição a partículas atmosféricas poderá duplicar em relação aos níveis atuais até atingir 3,6 milhões por ano a nível mundial, com o maior número de óbitos a ocorrer na China e na Índia”.

As partículas em suspensão têm um enorme impacto em termos de saúde pública. Os seus efeitos na saúde são mais nefastos aquando da existência de outros problemas,

nomeadamente cardíacos e/ou respiratórios. A fração de partículas inaláveis, ou seja, PM₁₀, passa através do nariz e da boca, e é facilmente depositada na área da traqueia e na secção dos brônquios. As poeiras respiráveis, isto é, PM_{2,5}, também designadas por partículas finas, penetram nos alvéolos pulmonares e têm maior impacto sobre a saúde humana. As PM_{2,5} que incluem poluentes como sulfatos, nitratos e carbono negro, penetram profundamente nos pulmões e no sistema cardiovascular e são responsáveis por provocar sérios riscos na saúde humana.

Vários estudos (e.g. Alves *et al.*, 2010; Schwartz e Morris, 1995) têm demonstrado uma relação entre a poluição por PM e o aumento das admissões hospitalares por doenças respiratórias e cardiovasculares. Estas associações incluem internamentos por doenças respiratórias (Dominici *et al.*, 2005, 2006; Vigotti *et al.*, 2007; Freitas *et al.*, 2009), doença isquémica do coração (Mann *et al.*, 2002; Beckerman *et al.*, 2012), doenças cardiovasculares (Yang *et al.*, 2004; Dominici *et al.*, 2006), enfarte do miocárdio (Zanobetti e Schwartz, 2005; Hsieh *et al.*, 2010), insuficiência cardíaca (Symons *et al.*, 2006; Yang, 2008), pneumonia (Medina-Ramon *et al.*, 2006) e diabetes (O'Neill *et al.*, 2005).

A relação concentração-mortalidade é normalmente baseada na concentração mássica de PM_{2,5}, que conforme anteriormente referido, é uma mistura de sulfatos, nitratos, compostos orgânicos, carbono elementar, materiais da crosta terrestre e outros elementos vestigiais (Cheung *et al.*, 2011; Han *et al.*, 2014). Dos principais estudos epidemiológicos que confirmam a associação de PM_{2,5} com a morbilidade e a mortalidade, destacam-se Anderson *et al.* (1996), Burnett *et al.* (1997), Moolgavkar *et al.* (1997), Linn *et al.* (2000), Pope *et al.* (2002), Schwartz *et al.* (2002, 2008), Ren e Tong (2006) e Middleton *et al.* (2008).

Segundo a OMS, as PM_{2,5} estão associadas a um largo número de doenças crónicas e agudas, como o cancro do pulmão, as Doenças Pulmonares Obstrutivas Crónicas (DPOC) e as doenças cardiovasculares (WHO, 2016a, 2016b). Estima-se que mundialmente as PM_{2,5} sejam responsáveis por 25% das mortes por cancro do pulmão, 8% das mortes por DPOC e cerca de 15% das doenças isquémicas do coração e Acidente Vascular Cerebral (AVC) [URL5]. A OMS estima que a redução das concentrações médias anuais de PM₁₀ para os seus valores-guia poderia reduzir as mortes relacionadas com a poluição atmosférica, em 15%, assim como poderia aumentar a esperança média de vida em 8,6 meses [URL6].

No ano 2012, as PM_{2,5} foram responsáveis por 403 000 mortes prematuras nos 28 países da UE (EEA, 2015a).

O material particulado (PM) sendo um dos principais poluentes atmosféricos, foi avaliado especificamente pela Agência Internacional para a Investigação do Cancro (*International Agency for Research on Cancer* - IARC) e foi classificado como carcinogénico (Grupo 1) [URL7]. A referida avaliação do IARC demonstrou um risco crescente de cancro no pulmão associado ao aumento dos níveis de exposição a PM. Os gases de escape dos motores *diesel* foram também classificados pela IARC como carcinogénicos (Grupo 1) para os seres humanos [URL8].

Em geral, estudos epidemiológicos relativos aos impactos da poluição atmosférica na saúde referem um risco menor nos países Europeus do que nos Estados Unidos da América (Brunekreff e Holgate, 2002). A emissão, composição e cinética dos aerossóis, bem como os seus processos de formação, apresentam diferenças regionais, sendo importante investigar essas diferenças a fim de compreender e interpretar os dados de exposição em combinação com as análises de efeitos adversos na saúde.

A Figura 1.2 apresenta as concentrações médias anuais de PM₁₀ e PM_{2,5}, medidas entre 2008 e 2015, em 3000 cidades, de 108 países.

Observa-se que os países em desenvolvimento, incluindo os do sudeste da Ásia, são os que apresentam valores mais elevados de concentração média de PM₁₀ e PM_{2,5}, provavelmente devido ao crescimento da população e ao aumento da industrialização. Regiões como a Europa e o Norte da América têm vindo a apresentar uma redução nos valores de concentração de PM, devido à redução da emissão de partículas.

Algumas regiões como o Mediterrâneo Oriental e a África são muito afetadas por partículas de origem natural provenientes do deserto. O transporte de poeiras do deserto do Sahara para a Europa contribui para a excedência de valores limite de PM₁₀. Por exemplo, em Espanha mais de 70% das excedências do valor limite diário de PM₁₀, em estações rurais de fundo, devem-se a episódios de poluição por poeiras (Querol *et al.*, 2009). Estes episódios estão também associados ao transporte de partículas biogénicas, alergénicas e patogénicas para as regiões do Mediterrâneo (Kellogg e Griffin, 2006). Os impactos na saúde associados à exposição a este tipo de PM ainda não estão bem compreendidos e são atualmente tratados da mesma forma que a poluição do ar dos países industrializados, onde os estudos epidemiológicos têm sido aprofundados. Existe ainda uma necessidade de se compreender melhor os impactos na saúde resultantes de poeiras naturais (WHO, 2016a).

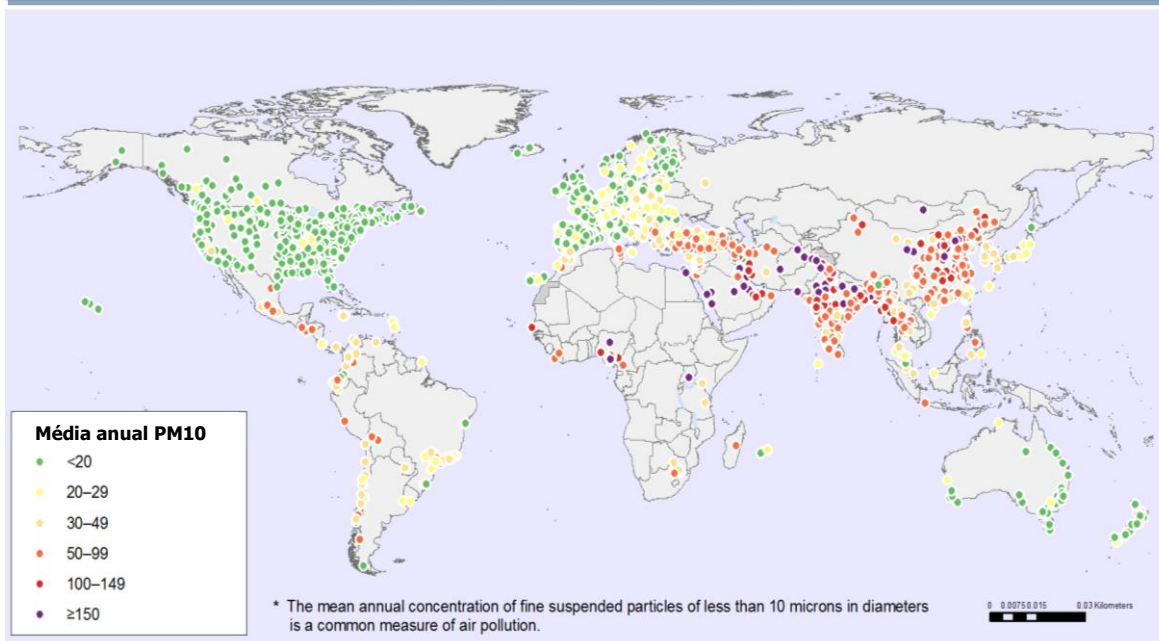
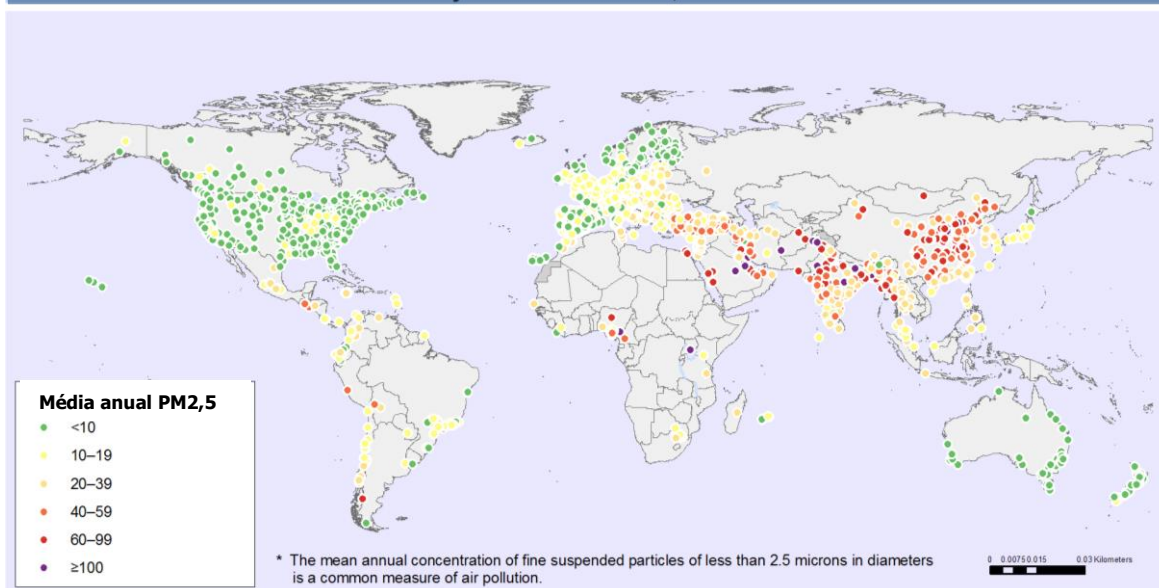
Concentração de PM₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$) em 3000 áreas urbanas (2008-2015)Concentração de PM_{2,5} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) em 3000 áreas urbanas (2008-2015)

Figura 1.2 – Concentração média anual de PM₁₀ e de PM_{2,5} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) em 3000 áreas urbanas, entre 2008 e 2015 [URL5].

A atividade portuária e as emissões dos navios, em particular, podem implicar um elevado impacto na saúde humana. Arimoto (2001) associou esses impactos a asma, doenças respiratórias e cardiovasculares, cancro do pulmão e mortes prematuras. Vários estudos epidemiológicos (e.g. Gupta *et al.*, 2002; Lucialli *et al.*, 2007; Gómez-Olle's *et al.*, 2007)

indicam também um efeito significativo do manuseamento de materiais poeirentos na saúde.

Em Espanha, nos anos 80, foram registados efeitos na saúde associados a altos níveis de PM, causados por emissões fugitivas resultantes de uma descarga de soja no porto de Barcelona, que esteve na origem de episódios de asma (Antó *et al.*, 1989).

Em Portugal, no porto de Aveiro, mais precisamente na Gafanha da Nazaré, a emissão de poeiras provenientes da movimentação de coque de petróleo, suscitou várias queixas da população local, devido à emissão de partículas resultantes dessa movimentação e da preocupação com os seus efeitos na saúde [URL9]. Preocupações semelhantes ocorreram em 2006, devido a uma descarga de clínquer no porto de Sines (Almeida, 2006) e em 2007 no porto da Mitrena (Almeida, 2007).

Dado que as emissões de partículas relacionadas com os transportes marítimos são responsáveis por aproximadamente 60000 casos de mortes, provocadas por doenças cardiopulmonares e cancro do pulmão, que ocorrem perto das linhas de costa da Europa, Ásia oriental e do Sul da Ásia (Corbett *et al.*, 2007), o desenvolvimento de estudos mais pormenorizados nos portos é uma necessidade premente.

Os trabalhadores marítimos estão também expostos a uma variedade de produtos, por eles manuseados, que potenciam riscos de saúde, doenças pulmonares e respiratórias, nomeadamente asma ocupacional (Lucas *et al.*, 2006). A norma da OMS referente à Prevenção e Controlo de Perigos no Ambiente de Trabalho, no que se refere a poeiras transportadas pelo ar, fornece exemplos de processos de controlo organizacional para ventilação e para a utilização de mecanismos de contenção (WHO, 1999a). Além disso, as medidas preventivas são detalhadas para aqueles indivíduos que estão expostos, incluindo o uso adequado de equipamentos de proteção pessoal e respiradores. Marques (2012) realizou um estudo, num terminal portuário em Portugal Continental, em que avaliou os riscos associados à exposição dos trabalhadores portuários à inalação de partículas em suspensão, tendo verificado que os riscos associados a esta exposição variavam consoante as diferentes atividades exercidas pelos trabalhadores e consoante o material manuseado. Concluiu que o risco é de prioridade baixa na maioria das operações, exceptuando-se o trabalhador de pá-carregadora, que tem um risco de prioridade média na operação associada ao adubo granulado.

Atendendo que mesmo concentrações baixas de PM podem afetar significativamente a saúde, é fundamental uma boa gestão da qualidade do ar, com vista a atingir os valores-guia da OMS, para a redução dos riscos na saúde [URL10].

1.3 Quadro legislativo e regulamentar

Desde o ano 2011 a Comissão Europeia (CE) encontra-se num processo de revisão da política de qualidade do ar. Entre as várias ações e medidas em matéria do ambiente, a ação da União Europeia para 2020 assenta na visão a longo prazo de “Viver bem dentro das limitações do nosso planeta”. Na mesma linha, o novo programa “Ar puro para a Europa” (*Clean Air For Europe* – CAFE) contempla medidas para garantir o cumprimento dos atuais objetivos a curto prazo e a fixação de novos objetivos de qualidade do ar para um período de longo prazo, até 2030. Com a implementação do novo programa de política de ar limpo pretende-se atualizar a legislação que controla as emissões nocivas provenientes da indústria, do tráfego, das centrais de produção de energia e da agricultura, com o intuito de reduzir os seus impactos na saúde humana e no ambiente (EEA, 2015a). Os novos objetivos estratégicos em matéria de qualidade do ar, estabelecidos em dezembro de 2013 pela Comissão Europeia, definem que não sejam excedidos: (i) os valores-guia da Organização Mundial de Saúde (OMS); e (ii) os níveis máximos que o ecossistema pode tolerar. A implementação do novo CAFE permitirá, em 2030 e relativamente a 2005, melhorar em 35% a eutrofização dos ecossistemas e em 52% a mortalidade prematura devida às partículas e ao ozono (CE, 2013c). A Figura 1.3 apresenta um esquema do atual enquadramento legislativo em matéria de qualidade do ar ambiente e emissões de partículas.

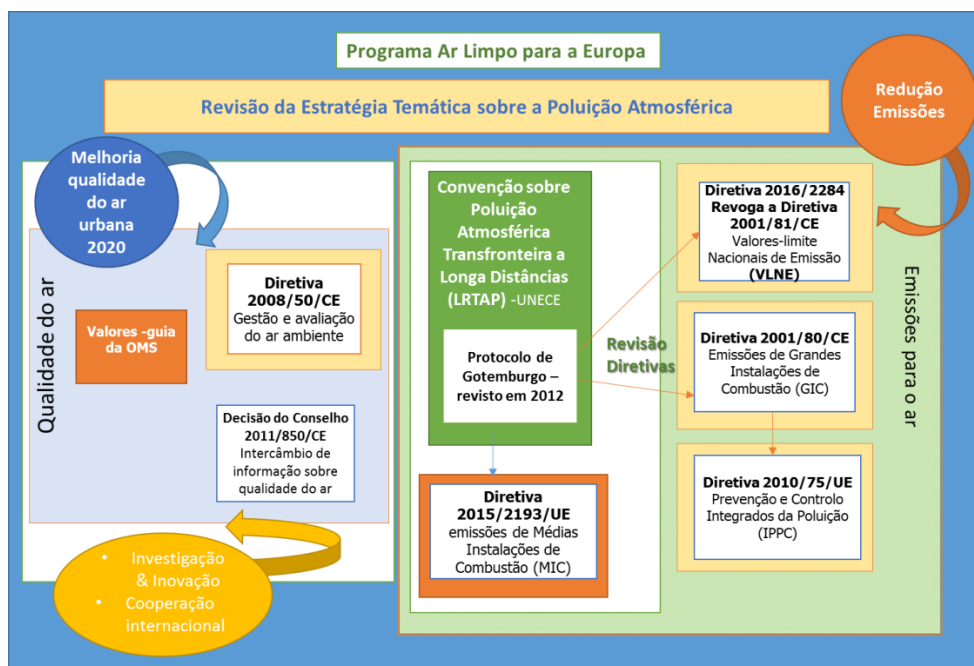


Figura 1.3 - Representação esquemática do enquadramento legislativo em matéria de qualidade do ar ambiente e emissões de partículas.

Atualmente, a nível comunitário, a diretiva que regula os níveis de concentração dos principais poluentes atmosféricos é a Diretiva 2008/50/CE de 21 maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa. A presente Diretiva regula as concentrações no ar ambiente dos principais poluentes, de forma a prevenir ou reduzir os efeitos dos poluentes do ar na saúde e no ambiente e sublinha a necessidade de se melhorar a qualidade do ar e desenvolver uma estratégia de redução da exposição humana a partículas em suspensão na atmosfera, estabelecendo um objetivo de redução das concentrações de PM_{2,5}. Estabelece para as partículas inaláveis (PM₁₀) um valor limite diário de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$, que não deverá ser excedido mais de 35 vezes por ano civil, e um valor limite de concentração média anual de 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$. No que se refere às partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm , com repercussões mais graves para a saúde humana, são definidas duas fases para a entrada em vigor dos valores limite anuais. Na primeira fase, a ser cumprida a 1 de janeiro de 2015, o valor-limite anual é de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Na segunda fase, o valor-limite é fixado em 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e deve ser atingido até 1 de janeiro de 2020.

A Diretiva foi transposta para direito interno através do Decreto-Lei nº 102/2010, de 23 de setembro, que estabelece o valor limite da concentração no ar ambiente de determinados poluentes e define as regras de gestão da qualidade do ar que lhe são aplicáveis. O presente Decreto-Lei foi alvo de alteração através do Decreto-Lei nº 43/2015 de 27 de março. As alterações referem-se à definição de limiar de informação e a aspetos relativos à qualidade dos dados, valores-limite, níveis críticos e limiares de alerta, planos de qualidade do ar, poluição transfronteiriça, acesso do público à informação, transmissão de informação a nível nacional e transmissão de informação à Comissão Europeia.

A OMS estabeleceu valores-guia (WHO, 2006a) mais restritos para PM do que a Diretiva Europeia, definindo para PM₁₀ um valor guia de 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ referente à média anual e de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ referente à média diária. Relativamente a PM_{2,5} estabeleceu o valor de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para o máximo da média diária e 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para a média anual. Estas orientações devem ser consideradas como um objetivo aceitável e exequível para minimizar os efeitos da poluição por material particulado na saúde (WHO, 2006a). Existe uma necessidade premente de restringir os valores de PM para os valores limite da OMS, conforme refere o novo CAFE.

A Figura 1.4 apresenta os valores médios diários de PM₁₀ e valores anuais de PM_{2,5}, medidos pelas redes de monitorização nos Estados Membros da UE, em 2014.

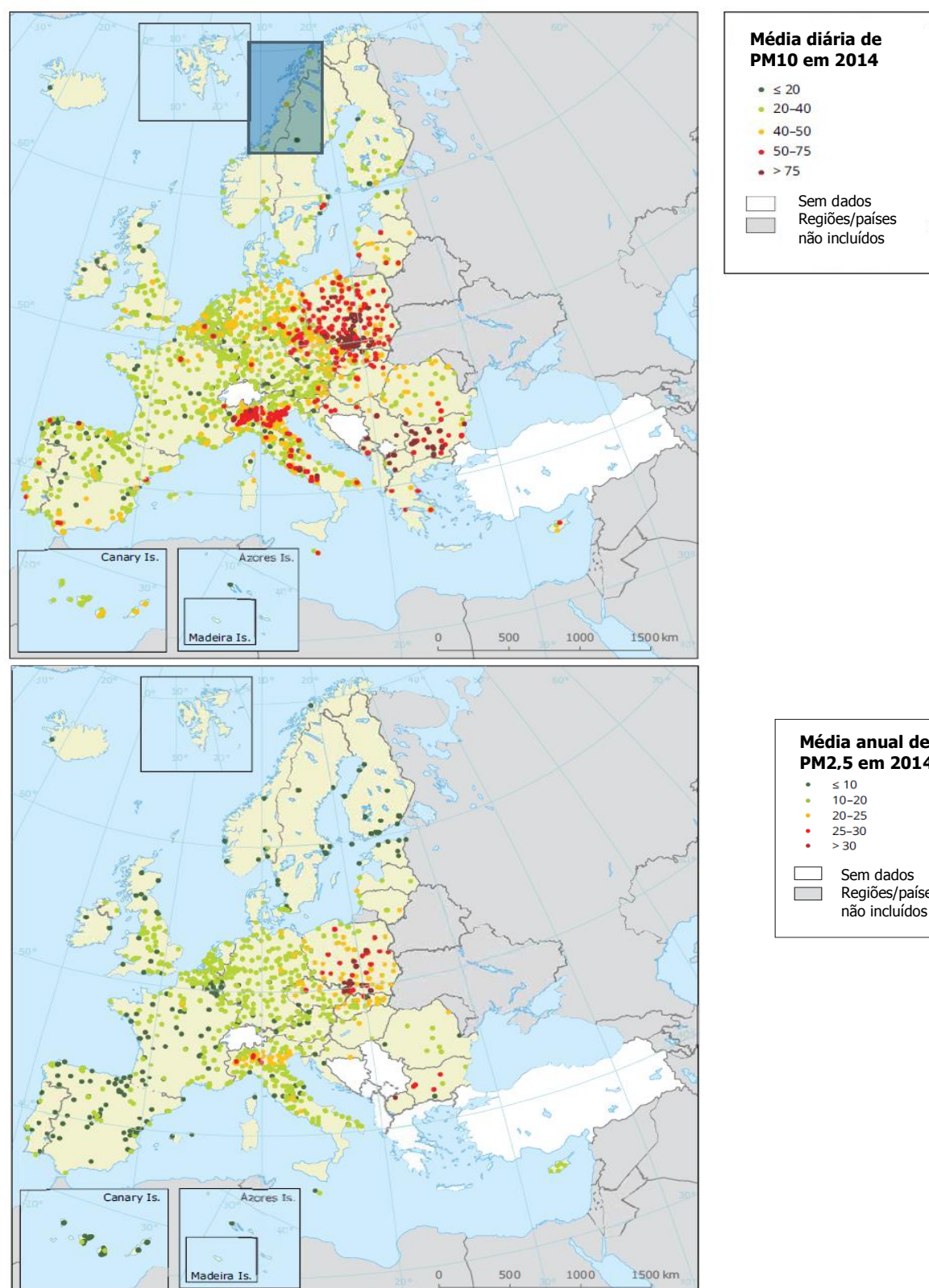


Figura 1.4 – Concentração média diária de PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) e concentração média anual de PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nos estados membros da UE, em 2014 (EEA, 2016b). Os círculos a vermelho indicam concentrações acima do valor limite.

Da análise da Figura 1.4, verifica-se que o valor limite diário de PM₁₀, no ano de 2014, foi ultrapassado em 21 dos estados membros em uma ou mais estações. As excedências ocorreram, 94% dos casos, em áreas urbanas ou suburbanas. Relativamente ao valor limite anual, constata-se que apenas 4% das estações excederam o limite, das quais 93% se situavam em áreas urbanas (EEA, 2016b).

A média anual de PM_{2,5} excedeu o valor alvo em 4 estados membros da UE e os valores-guia da OMS foram excedidos em 26 dos 30 países. As excedências ocorreram principalmente nas áreas urbanas ou suburbanas (96% dos casos) (EEA, 2016b).

Para além da Diretiva da qualidade do ar, e tendo em conta o processo de avaliação da política comunitária em matéria de qualidade do ar, verificou-se a necessidade de rever as diretivas relativas às emissões de certos poluentes para a atmosfera, dando-se relevância às medidas para combater a poluição atmosférica na fonte. A Figura 1.3 resume o enquadramento legislativo das Emissões Atmosféricas.

A maior parte das emissões dos principais poluentes do ar na Europa têm vindo a diminuir desde 1990. De acordo com dados da Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2016b), entre 2000 e 2014, as emissões de PM₁₀ e PM_{2,5} sofreram uma redução de 23% e 25%, respetivamente, nos 28 países da UE. Em Portugal essa diminuição ainda foi maior, atingindo 37% para PM₁₀ e 28% para PM_{2,5}.

As emissões totais de PM diminuíram principalmente devido à introdução ou melhoramento de medidas de redução nos setores de energia, transporte rodoviário e industrial. No entanto, alguns setores ainda não reduziram suficientemente as suas emissões e os padrões de qualidade do ar ainda não são cumpridos. As emissões de PM_{2,5} resultantes da combustão de carvão, do setor comercial e da queima de biomassa proveniente do aquecimento residencial, têm vindo a aumentar na Europa, na última década.

O principal quadro internacional de cooperação e de medidas para limitar, reduzir e prevenir gradualmente a poluição atmosférica é a Convenção sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiriça a Longa distância (*Long Range Transboundary Air Pollution - LRTAP*), estabelecida em 1979. Fazem parte desta convenção 51 países da Convenção Económica das Nações Unidas para a Europa (EEA, 2015b). No âmbito da Convenção LRTAP, vários protocolos foram produzidos, nomeadamente o denominado Protocolo de Gotemburgo, relativo à redução da acidificação, da eutrofização e do ozono troposférico. Este protocolo foi transposto para o direito da UE, em 2001 através da Diretiva 2001/81/CE referente aos Valores-Limite Nacionais de Emissões (VLNE), também

conhecida pela Diretiva NEC (*National Emission Ceilings Directive*), e da Diretiva 2001/80/EC relativa a emissões provenientes de Grandes Instalações de Combustão (GIC). Em 2012, o protocolo foi alterado visando alcançar os objetivos a longo prazo de proteção da saúde humana e do ambiente. A alteração ao protocolo de Gotemburgo estabeleceu novos compromissos de redução das emissões a partir de 2020 (DC, 2013). Nas principais alterações incluem-se reduções de emissões de carbono negro, atualização dos valores-limite de emissão e a obrigação de notificação relativamente às emissões de poluentes atmosféricos.

Mais recentemente, e no âmbito da estratégia de melhoria da qualidade do ar, a Diretiva 2001/81/CE de 23 de outubro, referente aos VLNE, foi alterada através da nova Diretiva NEC - Diretiva 2016/2284/EU.

Para além da Diretiva GIC, uma nova diretiva, a Diretiva 2015/2193 de 25 de novembro de 2015, é pela primeira vez definida para limitar as emissões provenientes de médias instalações de combustão (MIC), aplicando-se a instalações de combustão, incluindo os complexos constituídos por duas ou mais médias instalações de combustão novas, com uma potência térmica nominal total igual ou superior a 1 MW e inferior a 50 MW. Esta Diretiva estabelece regras de controlo das emissões para a atmosfera de poeiras (partículas), dióxido de enxofre (SO₂) e de óxidos de azoto (NO_x) e regras de monitorização das emissões de monóxido de carbono (CO).

A Diretiva referente a emissões industriais de fontes estacionárias no âmbito da prevenção e controlo integrados da poluição, Diretiva 2008/1/CE de 15 de janeiro, conhecida como Diretiva IPPC (do inglês, *Integrated Pollution Prevention and Control*), foi revogada pela Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 24 de novembro. Esta Diretiva enfatiza a prevenção da poluição através da intervenção a montante e de uma utilização e gestão prudentes dos recursos naturais. Abrange várias indústrias e dá especial foco à prevenção e redução da poluição através das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), tendo em consideração custos e benefícios.

As novas medidas para melhorar a qualidade do ar deverão permitir que até 2030 se evitem 58 000 mortes prematuras e que se protejam da acidificação 19 000 km² de ecossistemas florestais [URL1].

No que respeita às emissões fugitivas, a Diretiva 2008/1/CE, posteriormente revogada pela Diretiva 2010/75/EU, refere no seu artigo 10º medidas especiais de minimização das emissões difusas (ou fugitivas). Todavia, a escassez de normas específicas, que regulamentem metodologias de medição de emissões fugitivas de partículas, dificulta o

estabelecimento de planos de ação de melhoria, assim como a definição de valores limite de emissão. O atual quadro legal, europeu e nacional, relativo à temática das emissões fugitivas de matéria particulada para o ar é ainda bastante omissivo, nomeadamente no que se refere às emissões provenientes de atividades portuárias.

A Organização Europeia dos Portos Marítimos (*The European Sea Ports Organisation* - ESPO), através do seu guia verde [URL11], inclui medidas de gestão da qualidade do ar, apresentando no anexo 1 exemplos de boas práticas partilhadas pelos vários portos europeus [URL12].

A Comissão Europeia (CE, 2013d) defende a uniformidade no desempenho dos diferentes portos e a nova proposta legislativa, quanto ao setor dos portos, assenta em medidas específicas, no que se refere à componente saúde e desempenho ambiental, destacando-se: (i) a promoção da inovação, monitorização do desempenho e análise, discussão das necessidades em recursos humanos, questões de higiene e segurança e de formação e qualificações profissionais nos portos da UE (ação 7); e (ii) apoio à aplicação de uma estrutura de taxas de utilização da infraestrutura portuária diferenciadas em função do desempenho ambiental, que pretende promover os princípios da aplicação de taxa ambiental e promover o intercâmbio de boas práticas (ação 8). As políticas internacionais, europeias e nacionais, devem ser uma força positiva na gestão dos portos e na política de desenvolvimento portuário, proporcionando um desenvolvimento dos portos coerente com as políticas de redução de emissões e melhoria da qualidade do ar, no âmbito do CAFE e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), para 2030 (IEA, 2009).

Ao nível dos regulamentos portuários existentes, deve ser referida a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL). A Organização Marítima Internacional (OMI), através da MARPOL, e a CE definiram limites para as emissões de óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de azoto (NO_x) e PM, que deram origem à Diretiva 2005/33/CE. Esta diretiva designou o mar Báltico, o Canal da Mancha e o Mar do Norte como zonas de controlo das emissões de enxofre (*Sulfur Emission Control Area* - SECA). A implementação de estratégias de redução de emissões, no âmbito destas regulamentações, em conjunto com outras diretivas tais como a Diretiva 2010/75/UE, são parcialmente responsáveis pela diminuição observada das concentrações de alguns poluentes atmosféricos ao longo da bacia mediterrânica (Barmpadimos *et al.*, 2012; Cusack *et al.*, 2012; Schembari *et al.*, 2012; Contini *et al.*, 2015).

Para que as políticas da UE, em matéria de qualidade do ar e emissões, sejam efetivas, é necessário que haja coerência e sinergia entre as medidas adotadas para os diferentes

poluentes, através de uma abordagem integrada entre a matéria de qualidade do ar e a de outros domínios, nomeadamente o clima, a indústria, os transportes, a habitação e a energia (UE, 2012).

1.4 Emissões fugitivas em portos

As emissões fugitivas de PM, ou poeiras, referem-se a partículas que são derivadas de fontes difusas (por exemplo, não pontuais), que não possuem dispositivos para direcionamento ou controlo de escoamento de gases. São comumente definidas como aquelas que não passam por uma chaminé, ou por uma abertura funcionalmente equivalente. A sua fonte pode ser antropogénica ou natural. Incluem-se como fontes comuns de poeiras fugitivas estradas pavimentadas e não pavimentadas, pilhas de armazenamento de matérias-primas, operações de processamento de materiais ao ar livre, atividades agrícolas, operações de construção pesada, ou poeira transportada pelo vento (US-EPA, 1995a; Watson *et al.*, 2002; Chow *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2003; Samara, 2005). A ressuspensão de poeiras provocada pela força mecânica dos veículos é também referida como uma forma de emissão de partículas fugitivas (Padgett *et al.*, 2008).

Devido à melhoria conseguida através das medidas de redução de emissão de fontes pontuais, as emissões fugitivas assumem, atualmente, um contributo relevante para os níveis totais de PM (Winiwarter *et al.*, 2009).

Viana *et al.* (2008), num estudo sobre a identificação de fontes de emissão de PM na Europa entre 1987 e 2007, verificaram que uma fração de cerca de 30% de aumento de PM₁₀ no ar ambiente deriva de material da crosta terrestre, indicando um forte contributo das emissões fugitivas. Santacatalina *et al.* (2010) demonstraram o elevado impacto das partículas antropogénicas resultantes de emissões fugitivas, a sudeste da Europa, verificando que a principal fonte de PM₁₀ provém de elementos minerais, com uma percentagem de cerca de 35%. O impacto das emissões fugitivas resultantes da indústria cimenteira nos valores de concentração de PM foi também estudado por Abdul-Wahab (2006). Através da aplicação de um modelo de dispersão de poeira fugitiva estimou taxas de emissão de partículas fugitivas associadas a valores de concentração no ar ambiente que excediam o valor-guia para partículas sólidas em suspensão, definido pela OMS.

As emissões de partículas fugitivas são mal caracterizadas, principalmente a fração de poeira transportável, que pode alcançar distâncias superiores a 100 metros em relação à

fonte (Sehmel, 1980; Cowherd, 2001; Merritt *et al.*, 2003; Simon *et al.*, 2008; Watson *et al.*, 2000a,b).

O facto das emissões fugitivas não serem diretamente consideradas nas principais políticas ambientais e da sua regulamentação ser escassa implica problemas, tanto ao nível da gestão da qualidade do ar, como na gestão operacional das indústrias, pois o contributo das fontes fugitivas para as emissões de PM pode ser bastante relevante. A caracterização deste tipo de fontes é fulcral para o cumprimento das atuais exigências ao nível da gestão da qualidade do ar e das emissões de partículas.

Os portos são importantes pontos de transporte que contribuem para o desenvolvimento económico e social em áreas costeiras e que têm um impacto relevante no comércio e no turismo, no entanto, são também uma importante fonte de material particulado para a atmosfera, nomeadamente de emissões fugitivas (Agrawal *et al.*, 2008; Eyring *et al.*, 2010). As atividades portuárias relacionadas com o transporte de material a granel e o manuseamento de material poeirento apresentam emissão de materiais perigosos, que causam problemas adicionais de qualidade do ar (Alastuey *et al.*, 2007; Moreno *et al.*, 2007).

Cerca de 940 milhões de toneladas de mercadorias são manuseadas nos principais portos dos 28 países da UE, dos quais cerca de 214 milhões de toneladas são de material sólido a granel, correspondendo a 23%. O material líquido é a mercadoria mais manuseada em portos, correspondendo a 38%. Os contentores representam 21% e o "Roll on - Roll off" (Ro-Ro), um tipo de cargueiro para o transporte de automóveis e outros veículos, corresponde a 12% e outras cargas a 6%. Verifica-se uma tendência crescente no peso bruto das mercadorias manuseadas [URL13]. A manipulação de materiais como fosforite, fertilizantes, sulfato de amónio, cloreto de potássio, clínquer, carvão, cinzas de pirite, minerais e outros produtos alimentares como o açúcar e arroz, constituem um importante contributo para a concentração de partículas no ar (Shrestha *et al.*, 2012) [URL14]. Nos portos, as emissões fugitivas de material particulado podem resultar de atividades diferentes, como pilhas de armazenamento, carga e descarga, transporte (rodovias não pavimentadas), erosão de terra solta pelo vento, transferência de material, camiões, carros e trânsito dos navios e operações de construção. Nas cargas e descargas de materiais as emissões fugitivas dependem muito dos procedimentos utilizados nestas operações, pois o tipo de manuseamento, tipo de transporte, condições do material (estado sólido, volumes) e condições atmosféricas afetam muito o impacto destas emissões.

Geralmente os portos estão localizados perto de regiões urbanas, devido ao maior consumo de materiais e melhor facilidade de transporte, podendo as suas emissões para a atmosfera afetar os centros urbanos e consequentemente a sua população. O projeto LIFE HADA (*Hierramenta Automática de Diagnóstico Ambiental*) avaliou as emissões fugitivas em oito dos mais importantes portos espanhóis (Corunha, Barcelona, Bilbao, Cartagena, Huelva, Santander, Tarragona e Valência) (LIFE 02ENV/E/000274). No seu âmbito foi realizado um diagnóstico de qualidade do ar e desenvolvida uma ferramenta de modelação para apoiar a tomada de decisão, estimando taxas de emissão específicas para diferentes operações e tipos de materiais poeirentos manuseados. O HADA demonstrou que as emissões de partículas associadas à manipulação de material a granel, armazenamento e trabalhos de construção realizados nas áreas portuárias, são significativas em termos do montante anual de matéria-prima manuseada, e produziu recomendações de boas práticas para operacionalização em cada porto.

Na Austrália Ocidental, no porto de Hedland, como resultado de uma proposta de desenvolvimento da zona circundante ao porto, foi realizado um estudo (Port Hedland, 2011) para determinar o potencial impacto das emissões na qualidade do ar, utilizando-se um modelo de dispersão. Verificou-se que, devido à introdução de melhorias nas técnicas de controlo, as metas requeridas pelo governo local foram atingidas. Em Salónica, na Grécia, avaliou-se o impacto das poeiras fugitivas provenientes dos portos comerciais existentes na cidade (Koutitas *et al.*, 2005). As poeiras provenientes das cargas sólidas foram a maior fonte contributiva para a poluição atmosférica nas comunidades próximas do porto, cuja qualidade do ar se revelou muito inferior aos padrões aceitáveis. Como medida de ação a autoridade portuária de Salónica desenvolveu um programa para controlar e monitorizar as emissões fugitivas, incluindo a aplicação de modelos de dispersão.

O aumento das emissões de poeiras fugitivas nos portos não só afeta a qualidade do ar localmente, mas também a qualidade do ar regional (Galloway, 1989; Rodhe, 1989; Streets *et al.*, 2000; Bailey e Solomon, 2004). Vários estudos demonstram que os transportes marítimos são uma importante fonte de poluição do ar com efeitos ambientais locais, nacionais e globais (Corbett e Fischbeck, 1997; Huebert, 1999; Isakson *et al.*, 2001; Sinha *et al.*, 2003; Cooper, 2003; Corbett, 2003; Saxe e Larsen, 2004; Wang *et al.*, 2008; Cesari *et al.*, 2014).

Recentemente Pérez *et al.* (2016), num estudo para a cidade de Barcelona e seu porto, constatou que a atividade portuária é responsável pela emissão de quantidades

significativas de PM para a atmosfera. A fração grosseira PM_{2,5-10} foi a componente de PM mais significativa, verificando-se uma importante contribuição de fontes minerais, resultantes do manuseamento de sólidos a granel e de poeiras em suspensão provenientes da circulação de veículos. O autor verificou que as emissões provenientes de um porto local, contribuem com cerca de 50 a 55% para a emissão de PM₁₀ e PM_{2,5}, principalmente devido à emissão de poeira mineral e à queima de combustíveis fósseis. Na área urbana de Barcelona as contribuições do porto estimam-se entre 9 a 12% para PM₁₀ e 11 a 15% para PM_{2,5}, as quais foram atribuídas principalmente à combustão de combustíveis fósseis e formação de aerossóis secundários (sulfato de amónio), verificando-se uma diferença significativa da contribuição de PM proveniente do porto versus urbana.

Apesar dos inquestionáveis impactos, as emissões fugitivas dos portos não estão suficientemente caracterizadas, devido às peculiaridades dos portos, tais como: (i) integrarem uma grande diversidade de fontes não pontuais; (ii) implicarem o manuseamento de grandes quantidades de materiais com características distintas; e (iii) estarem sujeitos a condições meteorológicas únicas, devido aos efeitos das brisas costeiras.

O projeto PM Fugitive “Mitigação dos Impactos Ambientais e na Saúde das Partículas Resultantes de Emissões Fugitivas” (FCT, 2008) foi a base de desenvolvimento desta tese de dissertação e pretendeu caracterizar as emissões fugitivas e os seus impactos (Almeida *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012; Almeida *et al.*, 2014a,c).

1.5 Objetivos de investigação e estrutura do trabalho

É objetivo desta tese contribuir para a caracterização de emissões fugitivas de partículas para o ar ambiente e para a avaliação do seu impacto na qualidade do ar, recorrendo à combinação de diversas técnicas de amostragem e de modelação. Os conhecimentos resultantes deste trabalho serão importantes para providenciar informações sobre monitorização e emissão de partículas, impactos ambientais e exposição humana a partículas. Esta informação é essencial para que os indivíduos, comunidades e agências governamentais tomem ações para mitigarem os impactos das emissões fugitivas, melhorando a qualidade do ar e promovendo a saúde pública. Pretende-se que sejam desenvolvidos planos de ação estratégicos de longo prazo, integrativos das várias áreas

ambientais (ar, clima, energia), centrados em processos de produção industriais, que visem a diminuição dos impactos ambientais das emissões fugitivas.

Este trabalho focou uma região onde as emissões fugitivas são particularmente relevantes. A Mitrena é uma região industrial, que coexiste com uma região urbana (Setúbal), áreas protegidas (Estuário do Sado e Arrábida, que pertence à Rede Natura 2000) e integra o 4º maior porto nacional em termos de movimentação de carga e de navios. A natureza da indústria instalada na Mitrena origina uma grande emissão de poeiras, devido ao tráfego de veículos pesados, manuseamento e armazenagem de matérias-primas no porto e nas indústrias. Neste contexto, este trabalho de doutoramento teve como objetivos específicos:

- caracterizar a qualidade do ar na região de Setúbal, onde se incluí a zona industrial circundante;
- avaliar os impactos de PM na qualidade do ar e na saúde humana;
- identificar as fontes de emissão de PM localizadas na região;
- avaliar o contributo das emissões fugitivas de PM para a degradação da qualidade do ar;
- identificar ações mitigadoras que potenciem uma redução das concentrações de partículas na atmosfera.

Para a concretização dos objetivos definidos adotou-se a metodologia apresentada na Figura 1.5.

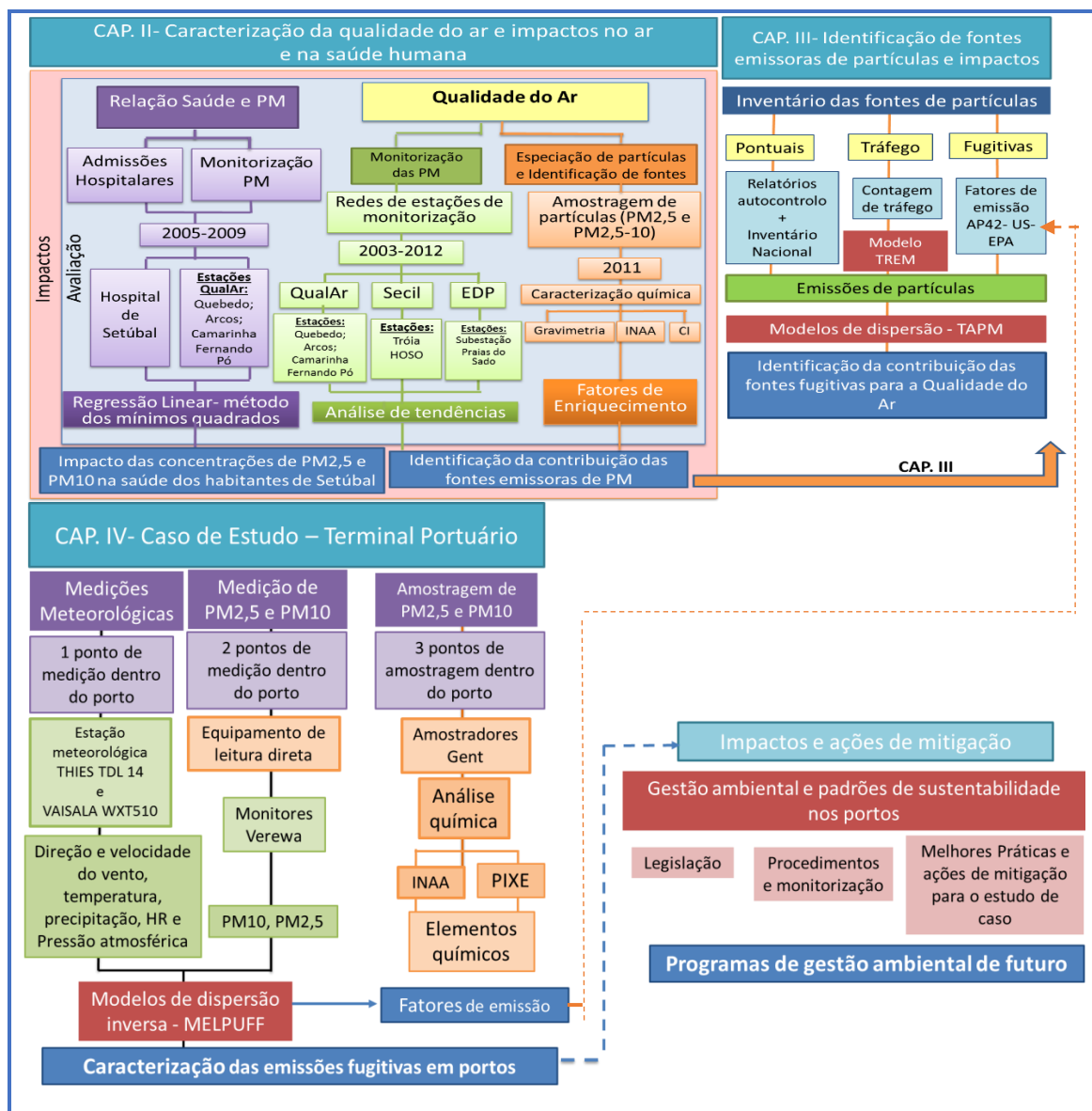


Figura 1.5 – Representação esquemática da metodologia desenvolvida.

No capítulo II efetua-se a caracterização da qualidade do ar na região de Setúbal, avaliando-se as tendências da evolução das concentrações e o seu impacto na saúde humana. A avaliação do impacto na saúde humana foi realizada através da análise da relação entre as concentrações de partículas e as admissões hospitalares durante o período de 2005 a 2009.

No capítulo III identificam-se as fontes de emissão, nomeadamente emissões pontuais, móveis e fugitivas. As emissões pontuais foram determinadas através de dados de relatórios de autocontrolo e do inventário nacional, as emissões móveis, por meio de uma campanha de contagem de tráfego e as emissões fugitivas com base nos dados de quantidade de material armazenado e em fatores de emissão. Este levantamento

possibilitou a identificação da contribuição das emissões fugitivas para a qualidade do ar, recorrendo a um modelo de qualidade do ar.

No capítulo IV efetua-se um estudo aprofundado de um terminal portuário de Setúbal, de forma a caracterizar e avaliar as suas emissões fugitivas, para identificação de ações mitigadoras que promovam uma redução das concentrações de partículas provenientes das fontes específicas dos portos.

O trabalho desenvolvido deverá contribuir para a adoção de estratégias mais efetivas de redução de PM no ar ambiente, em particular em cidades portuárias com fontes de emissões fugitivas.

Os principais aspetos inovadores deste trabalho são:

- integração de várias técnicas de caracterização e avaliação dos impactos de material particulado na qualidade do ar e na saúde humana, nomeadamente monitorização, amostragem e modelação;
- desenvolvimento de metodologias para a avaliação das emissões fugitivas;
- avaliação do impacto das emissões fugitivas numa zona portuária;
- contribuição para o desenvolvimento de planos de controlo e de melhoria da qualidade do ar.

Capítulo II

2 CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR E IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA

O desenvolvimento de estratégias para reduzir as emissões atmosféricas e garantir uma gestão eficiente da qualidade do ar, nomeadamente no que se refere a material particulado, implica um conhecimento aprofundado sobre as tendências dos poluentes, a sua composição, a contribuição das fontes de emissões, as transformações dos poluentes e principalmente o conhecimento sobre as inter-relações entre as fontes emissoras, qualidade do ar, exposição, dose e efeitos na saúde.

Para uma melhor compreensão do impacto do material particulado, quer na qualidade do ar, quer na saúde humana, é importante caracterizar os níveis de PM e relacioná-los com indicadores de saúde. Este capítulo descreve a avaliação de PM na região de Setúbal, com base em valores medidos ao longo de vários anos, na sua relação com admissões hospitalares e fornece informação relevante relativa à composição química de material particulado amostrado no decorrer de duas campanhas de monitorização.

A metodologia de caracterização das partículas e seu impacto na saúde humana consistiu:

- 1) na análise de padrões temporais das concentrações de partículas, em que dados horários obtidos nas estações de monitorização existentes na região foram trabalhados por forma a fornecer padrões diários, mensais e anuais de PM₁₀ e PM_{2,5}. A análise destes padrões temporais ajudou a avaliar o impacto de fontes específicas, tendências económicas e ações ambientais;
- 2) na análise das concentrações de PM_{2,5}, PM_{2,5-10} e PM₁₀, resultantes de campanhas de amostragem de partículas recorrendo a amostradores Gent, para avaliar diferenças sazonais e relações dia e noite;
- 3) na avaliação do impacto das partículas na saúde através do estudo da relação entre concentração de partículas e admissões hospitalares;
- 4) na especiação química de partículas atmosféricas, com a identificação dos elementos químicos e iões solúveis em água;
- 5) na análise meteorológica, durante os períodos de amostragem;
- 6) na análise espacial das partículas e seus constituintes químicos e na análise de fatores de enriquecimento, com o objetivo de identificar a origem das fontes emissoras.

A Figura 2.1 resume a estratégia desenvolvida para a caracterização da qualidade do ar e da relação entre saúde (admissões hospitalares) e concentração de partículas (PM₁₀ e PM_{2,5}), na região de Setúbal.

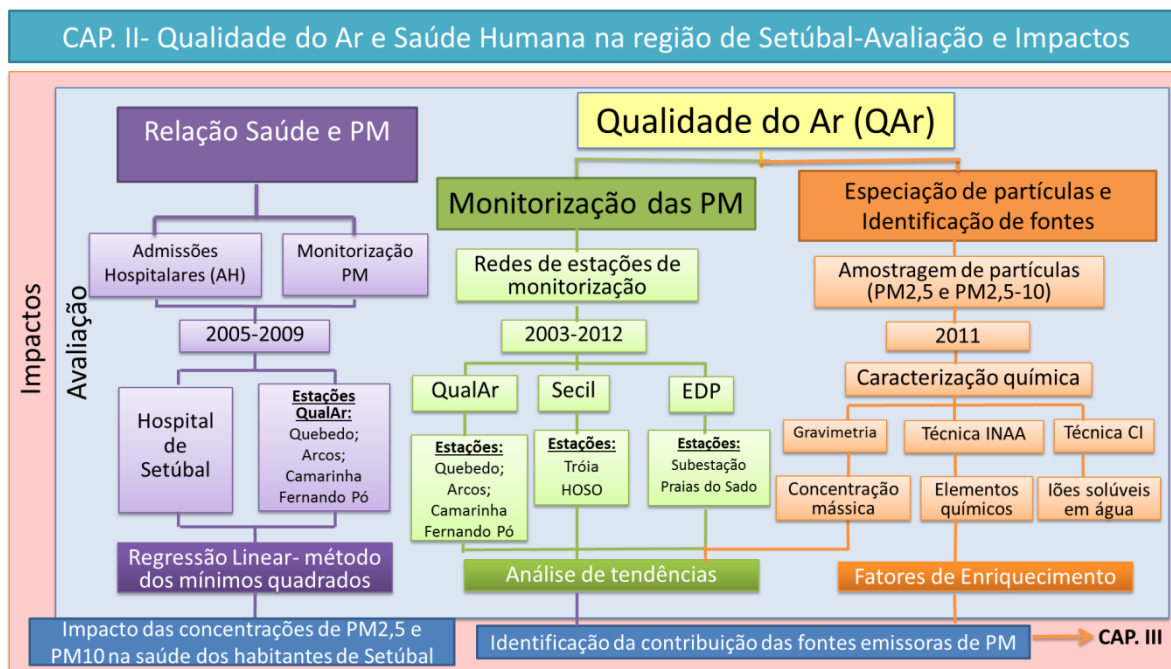


Figura 2.1 - Metodologia usada para a caracterização da qualidade do ar e saúde humana na região de Setúbal.

2.1 Localização e caracterização da região de estudo

A região de Setúbal é uma das zonas do país onde o nível de exposição humana a poluentes atmosféricos é mais preocupante, à semelhança das grandes áreas urbanas (Lisboa e Porto) e da zona industrial de Sines (Sá, 2008).

Setúbal está localizada na zona oeste de Portugal, onde o rio Sado desagua no Oceano Atlântico, e situa-se a 40 km a sul de Lisboa (Figura 2.2). É uma cidade com uma elevada densidade populacional, com uma população de cerca de 121 000 habitantes (INE, 2011) cobrindo uma área de 230 km².

Setúbal foi a cidade selecionada para este estudo, pois é uma área urbana que convive com um dos mais importantes pólos industriais portugueses e com uma zona portuária, sendo ainda envolvida pelas áreas protegidas Reserva Natural do Estuário do Sado (RNES) (DL nº 430/80 de 1 de outubro) e Parque Natural da Arrábida (Decreto regulamentar nº 23/98), que pertencem à rede Natura 2000. A Rede Natura 2000 é uma rede ecológica do espaço comunitário da União Europeia, resultante da aplicação da "Diretiva Aves" (Diretiva 2009/147/CE) e da "Diretiva Habitats" (Diretiva 92/43/CEE),

que tem como finalidade assegurar a conservação a longo prazo das espécies e dos habitats mais ameaçados da Europa, contribuindo para parar a perda de biodiversidade. Constitui o principal instrumento para a conservação da natureza na UE [URL15], sendo um pilar da política da biodiversidade (CE, 2011).

O Estuário do Sado é o segundo maior estuário português e pertence a uma das mais importantes zonas húmidas do país. É uma Zona de Proteção Especial (ZPE), situada na região biogeográfica mediterrânica e pertencente aos Sítios da rede Natura 2000 [URL15]. Tem uma área de 23 160 hectares, que se estende pelos concelhos de Alcácer do Sal (7%), Grândola (1%), Palmela (4%) e Setúbal (20%).

A Baía de Setúbal, considerada pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* – UNESCO) uma das mais belas baías do Mundo, é também o habitat natural do roaz-corvineiro, uma das raras comunidades sedentárias de golfinhos na Europa e a única população de golfinhos de habitação costeira em Portugal (Andrade *et al.*, 2012).

Além de ser uma cidade com grande densidade populacional, Setúbal tem uma zona industrial bastante desenvolvida – a zona industrial da Mitrena. A natureza da indústria instalada na Mitrena (central termoelétrica a fuelóleo com uma capacidade de 1000 MW - atualmente desativada; unidade de produção de pasta de papel, setor de adubos e pesticidas; unidade de aterro para resíduos industriais não perigosos; matadouro; setor cimenteiro; e indústria naval) origina uma grande emissão de poeiras, às quais se adicionam as emissões fugitivas relacionadas com o tráfego rodoviário de pesados e com o manuseamento e armazenagem de matérias-primas no porto e nas indústrias.

O porto de Setúbal representa o quarto maior porto nacional em termos de movimentação de carga e de navios, tendo movimentado em 2015, 1622 navios, dos quais 1458 são de atividade comercial, e manuseado no total uma carga de 7,5 milhões de toneladas de mercadorias, dos quais 2,8 milhões corresponderam a granéis sólidos [URL16].

O Porto de Setúbal, no qual se insere o terminal portuário selecionado, inclui-se nos 18% dos portos ao nível europeu que estão dentro dos limites de estuários [URL4]. O porto de Setúbal é também o único porto nacional com o estatuto “EcoPorts” e encontra-se certificado pelo sistema de gestão ambiental ISO 14001 [URL17]. Na Figura 2.2 observa-se a localização das indústrias e dos principais terminais portuários da região em estudo.



Indústrias		Terminais portuários	
1- Cimenteira	2 - Leveduras	A - Cimenteira	B - Zona 1 - Tersado
3 - ETAR	4 - Matadouro	C- Zona 2 - Sadoport	D - Autoeuropa- Ro-Ro
5- Central termoelétrica	6 - Fabrico e comércio de produtos químicos	E - Uralada	F - Praias do Sado
7 - Adubos compostos	8 - Adubos fosfatados	G - SAPEC	H - SAPEC - graneis líquidos
9- Fabrico de equipamentos para centrais de energia eléctrica	10 - Tratamento de resíduos industriais	I - Trem Naval	J - Tanquisado/Eco-oil
11 - Produção de pasta e papel	12 - Cogeração de ciclo combinado	I - Alstom	K- Estaleiros da Lisnave
13 - Cogeração eléctrica	14 - Reciclagem e valorização de resíduos		L - Termitrena+Teporset
15 - Tratamento de resíduos	16 - Comercialização de adubos		
17 - Armazenamento de produtos petrolíferos	18 - Indústria naval		
	19- Comércio de minérios e metais		

Figura 2.2- Delimitação da zona de estudo.

A Tabela 2.1 apresenta as principais características dos terminais portuários de Setúbal.

Tabela 2.1 - Características dos terminais portuários de Setúbal.

Designação do Terminal	Tipo de tráfego	Fundos (ZH m)	Comprimento Cais (m)	Área descoberta (m ²)
Multiusos-Zona1-TERSADO	ro-ro; granéis sólidos; contentores	-9,5; -10,5	170; 694	102 000
Multiusos-Zona2-SADOPOINT	ro-ro; contentores	-15; -12	725	200 778
Terminal Roll-On-Roll-Off/ Autoeuropa	ro-ro	-12	365	150 000
Terminal Portuário SAPEC	granéis sólidos	-10,5	112	25 000
	granéis líquidos	-9,5	190	
SECIL	granéis sólidos	-10; -7,1	105; 98	61 000
Uralada	granéis líquidos	-5,5	100	
Praias do Sado	granéis sólidos e líquidos	-9,5	126	19 000
Tanquisado/Eco-Oil	granéis líquidos	-9,5	200	
Termitrena	granéis sólidos	-9,3	152	70000
Alstom	carga fracionada	6	90	

O terminal portuário selecionado é um dos 5 terminais geridos diretamente pela Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, SA (APSS, SA) e situa-se a cerca de 7 km de distância da estação de monitorização da qualidade do ar, de tráfego, do Quebedo. O porto de Setúbal contém também mais 9 terminais portuários, que são licenciados ou concessionados. No total, tem 5 portos que manuseiam material sólido, o porto selecionado movimenta cerca de 28% desse material [URL16].

Na zona oposta à Mitrena, a poente da cidade de Setúbal, localiza-se a fábrica de produção de cimento, localizada no parque natural da Arrábida.

A perceção de risco por parte da população local tem aumentado nos últimos anos, devido às emissões da indústria. No entanto, não existem dados relativos a uma potencial relação causa-efeito entre as emissões e os impactos na saúde humana.

Através do estudo de caracterização da qualidade do ar, relativo a PM, na região de Setúbal, pretende avaliar-se o potencial impacto na saúde e no ambiente, relativo às emissões de PM provenientes de diferentes fontes de emissão.

2.2 Caracterização da qualidade do ar

Para efeitos de avaliação da qualidade do ar em Setúbal foram utilizadas duas bases de dados:

- 1) os níveis de partículas medidos pelas estações de monitorização pertencentes à Agência Portuguesa do Ambiente (APA-QualAr) e às indústrias locais, durante um período de 9 anos (2003-2012);

2) a caracterização da concentração mássica de partículas amostradas nas estações de monitorização urbana de tráfego (Quebedo) e suburbana industrial (Mitrena), durante 2 campanhas, que decorreram durante o inverno e o verão do ano de 2011.

A Tabela 2.2 inclui as principais características das estações de monitorização, cujos dados foram analisados.

Tabela 2.2- Descrição das 9 estações de monitorização estudadas em Setúbal.

Rede de Monitorização	Estações	Coordenadas		Altitude (m)	Tipo de Estação	Parâmetros estudados	Período de amostragem
		Latitude	Longitude				
Campanha efetuada em 2011	INDUSTRIAL - MITRENA	38°29'48''N	08°50'1''W	3	Suburbano - Industrial	PM2,5-10 e PM2,5 massa e composição química	inverno: 17 a 31 janeiro; verão: 19 agosto a 2 setembro
	QUEBEDO	38°31'27''N	08°53'39''W	16	Tráfego Urbano	PM2,5-10 e PM10 massa e composição química	inverno: 17 a 31 janeiro; verão: 19 agosto a 2 setembro
APA-QUALAR	QUEBEDO	38°31'27''N	08°53'39''W	16	Tráfego urbano	PM10	2004-2011
	ARCOS	38°31'46''N	08°53'39''W	2,4	Urbana de fundo	PM10	2009-2012
	CAMARINHA	38°31'50''N	08°52'23''W	15	Urbana de fundo	PM10, PM2,5	PM10: 2003; 2005-2010 PM2,5: 2008-2010
	FERNANDO PÓ	38°38'08''N	08°41'26''W	57	Rural de Fundo	PM10, PM2,5	2008-2011
	SUBESTAÇÃO	38°32'08''N	08°51'44''W	30	Suburbano Urbano	PM10	2004-2010
EDP	PRAIAS SADO	38°31'05''N	08°50'15''W	-	Suburbano – Industrial	PM10	2009-2010
SECIL	HOSO	38°29'31''N	08°56'02''W	-	Suburbano – Industrial	PM10, PM2,5	PM10: 2010-2012 PM2,5: 2009-2012
	TRÓIA	38°28'45''N	08°53'20''W	3	Suburbano de fundo	PM10, PM2,5	2009-2012

A Figura 2.3 mostra a localização das 9 estações de monitorização consideradas neste trabalho.

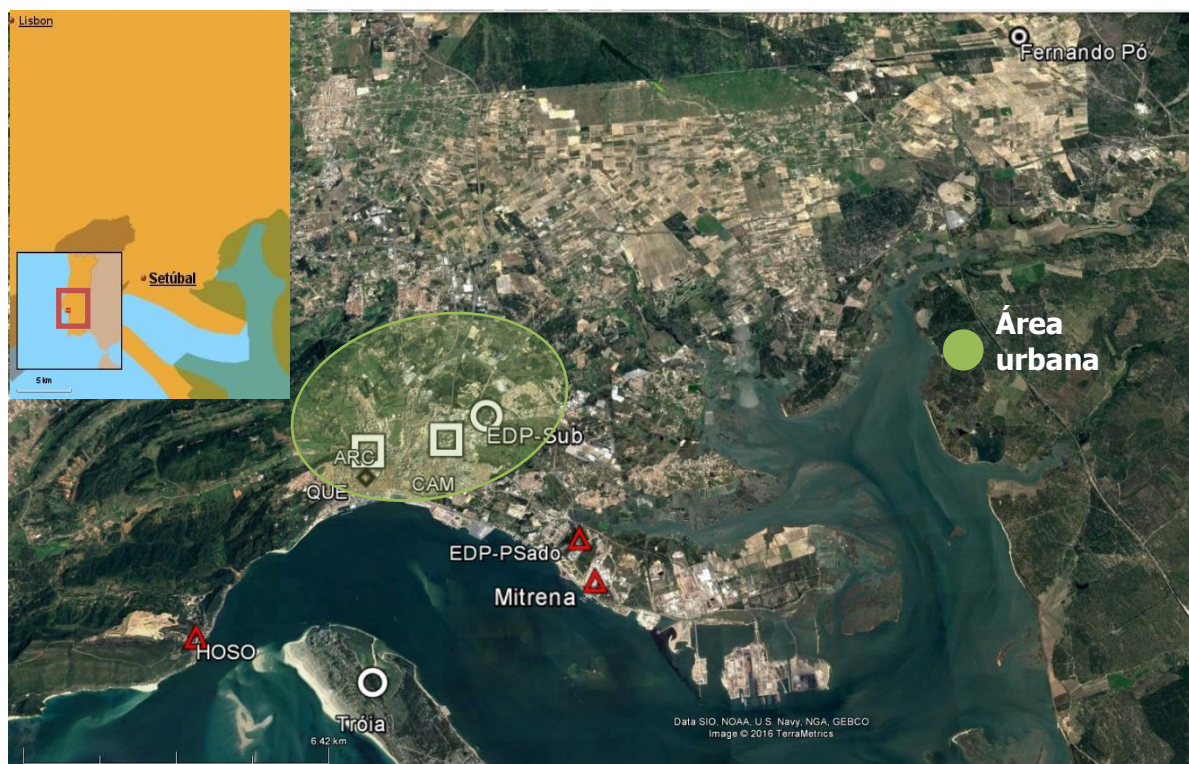


Figura 2.3— Localização das 9 estações de monitorização consideradas neste trabalho. Urbana de fundo (■), tráfego urbano (◈), rural de fundo (●), suburbana de fundo (○) e industrial (▲).

As estações de monitorização são do tipo rural de fundo, urbano de fundo, suburbano de fundo, suburbano industrial e urbano de tráfego. Todas as estações estão localizadas no município de Setúbal, à exceção de Fernando Pó que está localizada no município de Palmela.

2.2.1 Monitorização em contínuo

As medições contínuas de PM, durante o período 2003-2012, foram obtidas através dos registos de 3 entidades que possuíam redes de monitorização de qualidade do ar, nomeadamente a APA-QualAr, a empresa EDP e a empresa SECIL. As estações da rede APA-QualAr são geridas pela Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo (CCDR-LVT) e pertencem à Agência Portuguesa do Ambiente (APA). Apesar das estações de monitorização fornecerem valores horários para diferentes poluentes atmosféricos, a avaliação incidiu nas PM₁₀ e PM_{2,5}, medidas pelo método automático de atenuação de radiação Beta (APA, 2010).

Os valores medidos pelas várias estações foram tratados de forma a ser possível a sua comparação com os valores legislados e com os valores guia da OMS, tendo sido calculadas médias anuais e médias diárias. Foram também trabalhados para posterior

análise de tendências temporais, anuais, mensais e diárias, conforme requerimento da Diretiva 2008/50/CE. Apenas foram consideradas as estações com uma eficiência anual de aquisição de dados válidos superior ou igual a 75%.

A Figura 2.4 apresenta as concentrações médias anuais e máximas diárias, em relação aos valores limite e guia, bem como o número de dias com excedências ao valor limite diário de PM10.

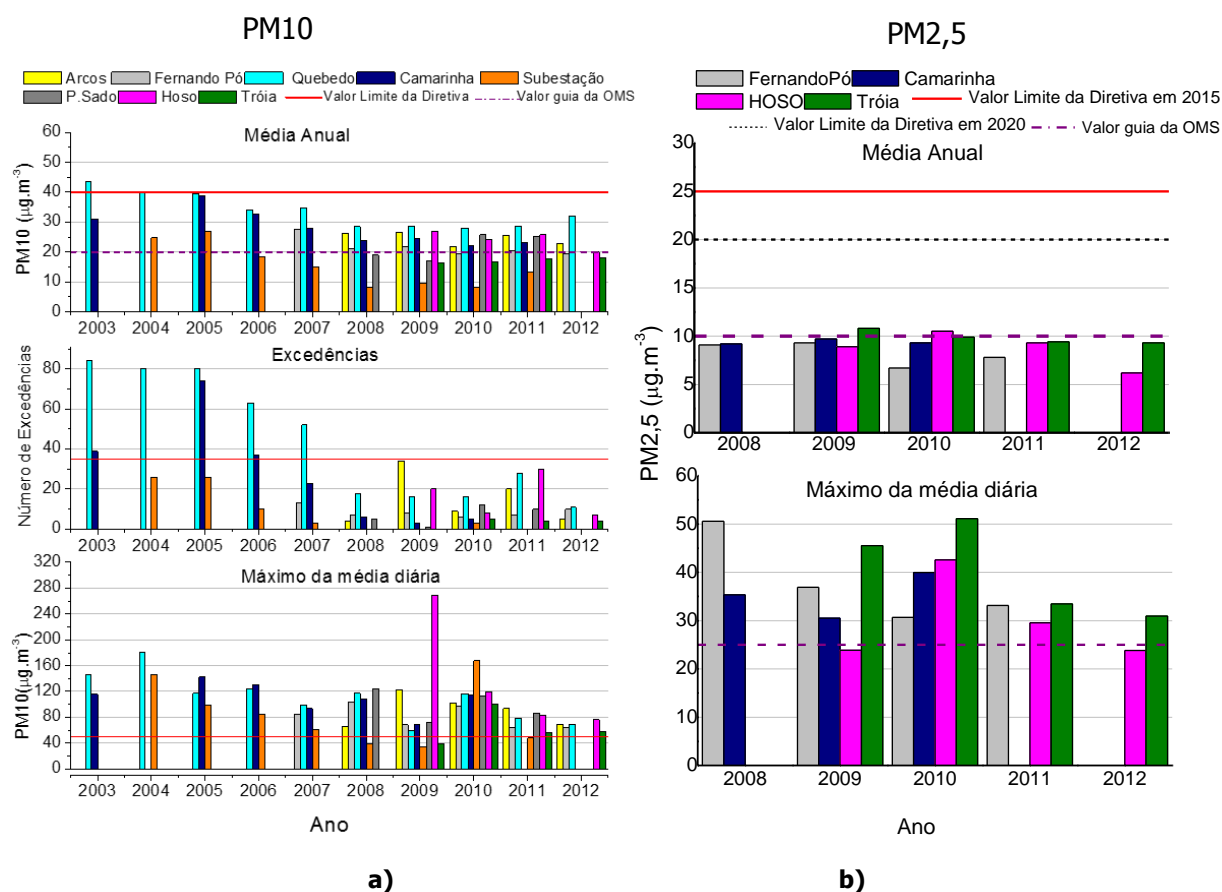


Figura 2.4 - a) Média anual, número de excedências relativas ao valor limite diário e máximo da média diária para PM10 e **b)** média anual e máximo da média diária para PM2,5.

A estação urbana de tráfego, localizada no Quebedo, apresentou a maior concentração de PM10, com um valor médio de $34 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o período 2004-2012, sendo a concentração média de PM10 em todas as estações de Setúbal de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$.

A Figura 2.4a) mostra que as médias anuais das concentrações de PM10, calculadas para os anos de 2003-2012 e para as estações selecionadas, se encontravam abaixo do valor limite de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ estabelecido pela Diretiva 2008/50/CE. No entanto, as concentrações de PM10 são superiores, em todos os anos e em várias estações de monitorização, ao valor guia anual de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ indicado pela OMS. O valor limite para a média diária de PM10, de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, definido pela UE, foi excedido mais de 35 vezes por ano, entre 2004

e 2007 no Quebedo e em 2003, 2005 e 2006 na estação urbana de fundo da Camarinha. A Figura 2.4 indica também uma diminuição significativa das concentrações de PM₁₀ entre 2005 até 2008, mas desde então não é visível uma tendência decrescente. Esta tendência está em concordância com outros estudos realizados em Portugal e na Europa (Alves *et al.*, 2010; Cruz *et al.*, 2014; Gualtieri *et al.*, 2014; Querol *et al.*, 2014).

Relativamente a PM_{2,5}, verifica-se que ambos os valores-alvo (25 e 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$) foram cumpridos nos anos e estações selecionadas (Figura 2.4b). A partir de 2008, o valor guia da OMS referente à média diária foi ultrapassado na maioria das estações e o valor-alvo anual de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ apenas foi cumprido em todas as estações nos anos de 2008, 2011 e 2012.

A Figura 2.5 apresenta a média mensal, entre 2003 e 2012, de PM₁₀ e de PM_{2,5} nas estações estudadas.

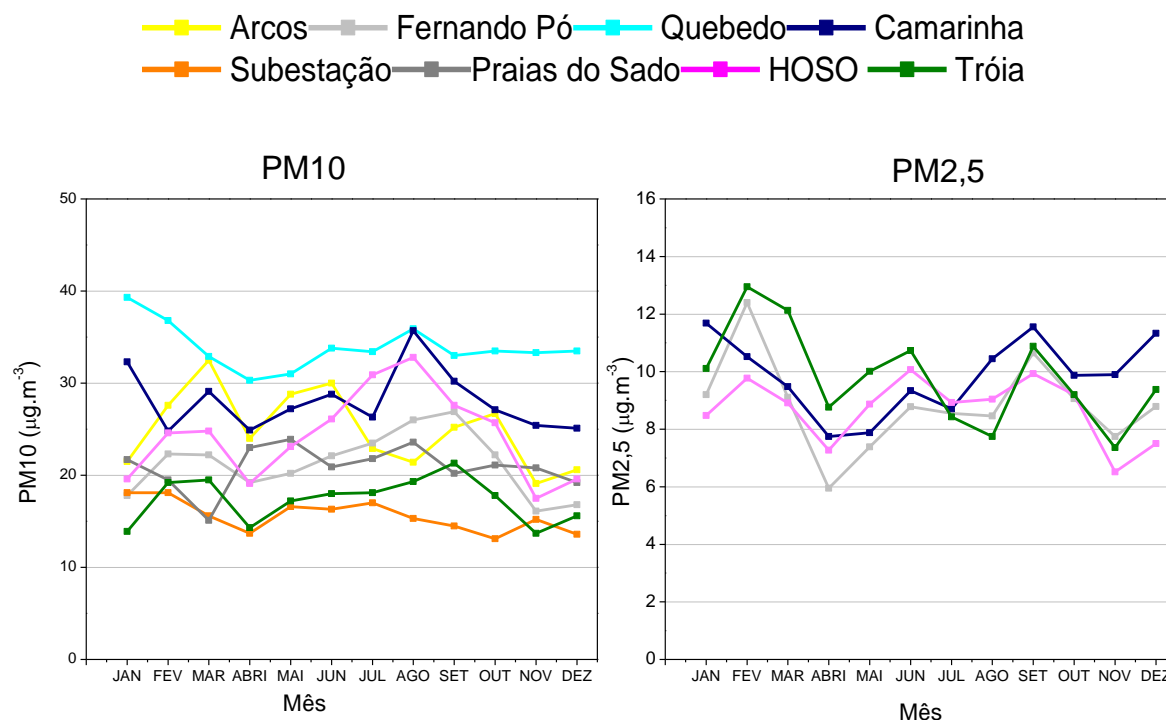


Figura 2.5 - Médias mensais de PM₁₀ e PM_{2,5} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) obtidas nas estações de monitorização entre os anos de 2003-2012.

A distribuição sazonal das concentrações de poluentes mostra que as concentrações médias mensais de PM não apresentaram uma tendência clara. Analisando os dados, verifica-se que a estação que registou maiores concentrações de PM₁₀ foi a estação de tráfego do Quebedo. A Subestação foi a que apresentou valores de concentrações mais baixos de PM₁₀.

À exceção da estação das Praias do Sado, todas as estações apresentaram uma diminuição das concentrações de PM nos meses de abril e novembro, o que poderá dever-se aos valores de precipitação. As concentrações mais baixas de PM registadas na Península Ibérica são atribuídas a deslocações de massa de ar do Oceano Atlântico, normalmente associadas a períodos de precipitação (Querol *et al.*, 2004a). Verificou-se que o mês de novembro apresentou os valores de precipitação mais elevados (205 mm) durante o período de 2003 a 2012 [URL18]. Apesar de não ser o mês com a taxa de precipitação mais elevada, foram registados no mês de abril valores máximos de 111 mm. É possível observar um pico de concentração de PM₁₀ no mês de agosto na maioria das estações, que se poderá dever a condições de fraca dispersão atmosférica, devido à baixa capacidade de renovação de massas de ar (Millán *et al.*, 1997), à elevada ressuspensão de partículas do solo e à maior capacidade de formação de aerossóis secundários pela atividade fotoquímica (Querol *et al.*, 2004a).

Através da análise dos valores medidos na estação rural de fundo Fernando Pó, pode-se inferir sobre o transporte de poeiras naturais, provenientes de massas de ar do norte de África. O impacto dessa contribuição nos níveis de PM nesta região poderá estar associado a dois períodos, fevereiro-março e agosto-setembro, pois foram os períodos do ano em que se verificaram concentrações mais elevadas de PM₁₀ e PM_{2,5}. Vários autores referem eventos desta natureza no sul da Europa (Bergametti *et al.*, 1989; Chester *et al.*, 1993; Querol *et al.*, 1998, 2004b; Rodríguez *et al.*, 2001; Viana *et al.*, 2002, 2003; Almeida *et al.*, 2005).

Os padrões médios horários de PM₁₀ e PM_{2,5}, medidos nas 8 estações de monitorização durante o período de 2003-2012, são apresentados na Figura 2.6a), para os dias da semana, e Figura 2.6 b), para os fins de semana.

Dependendo das fontes predominantes que afetam cada estação de monitorização observam-se diferentes perfis diários. Por exemplo, a estação de monitorização do Quebedo, influenciada pelo tráfego automóvel, apresenta maiores concentrações de partículas durante os períodos horários de pico de tráfego rodoviário. A Figura 2.6 mostra que houve dois períodos com valores mais elevados de concentração de PM₁₀ e PM_{2,5}: o primeiro entre as 7:00 e as 10:00 e o segundo, mais notório, entre as 20:00 e a 01:00. Estes perfis refletem a associação entre os níveis de PM e o tráfego automóvel, bem como a existência de fracas condições de dispersão durante as horas da noite.

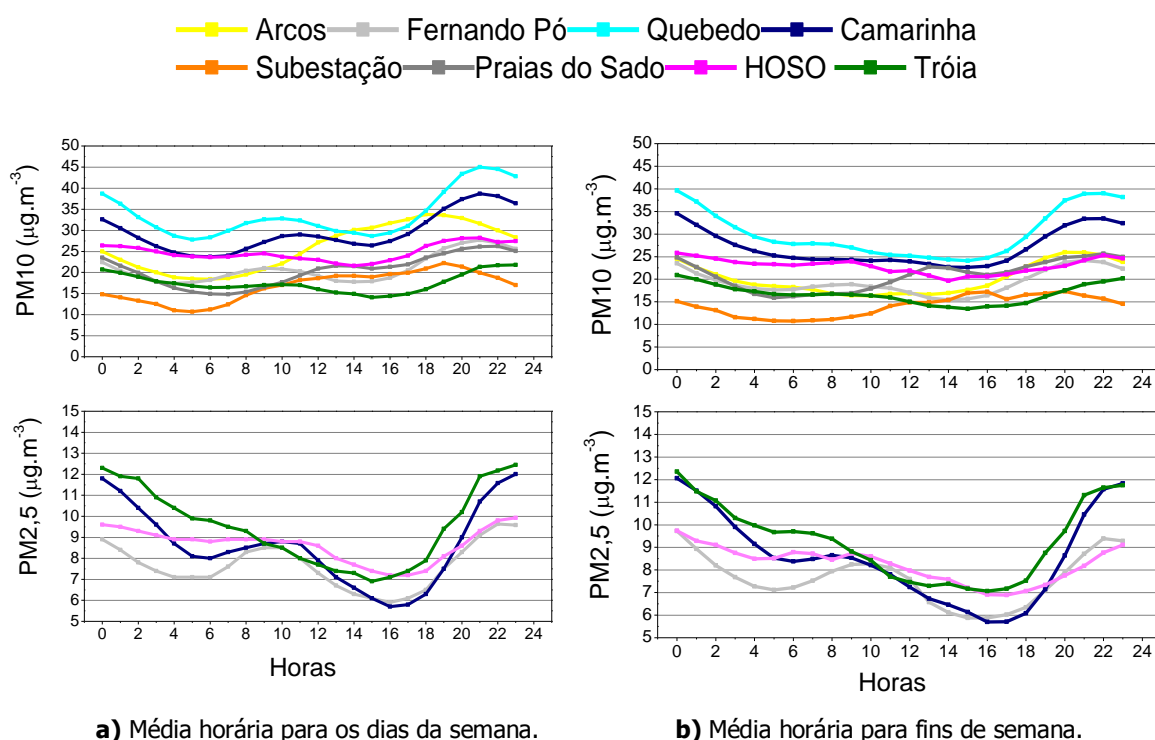


Figura 2.6 – Concentração média horária de PM10 e PM2,5 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) para **a)** dias da semana e para **b)** fins de semana, durante os anos de 2003 a 2012, para as 8 estações selecionadas.

As estações sob influência da indústria apresentam um comportamento diferente, caracterizado principalmente por um aumento da concentração de partículas no início da noite. O aumento de PM durante este período deve-se a uma forte estabilidade atmosférica, ventos fracos e reduzida dispersão durante a noite (Vecchi *et al.*, 2007; Latif *et al.*, 2014).

2.2.2 Campanhas de amostragem

Com o objetivo de compreender melhor o comportamento das PM na região de Setúbal realizaram-se duas campanhas de amostragem, que decorreram em 2011, no verão e no inverno. O material particulado em suspensão foi recolhido por amostradores Gent a funcionar em paralelo na estação urbana de tráfego de Quebedo e na zona industrial da Mitrena, onde se localizam as principais fontes pontuais e fugitivas.

O amostrador Gent foi desenvolvido na Bélgica na Universidade de Gent (Maenhaut, 1992) e vários trabalhos têm apresentado uma boa eficiência deste coletor, comparativamente a outros amostradores considerados de referência (Hopke *et al.*, 1997).

O amostrador inclui uma cassete de filtros em cascata que comporta, em dois níveis diferentes, 2 filtros Nuclepore de polycarbonato, com 47 mm de diâmetro e tamanho de poro 8 μm e 0,4 μm . Esta cassete é colocada dentro de um recipiente de polietileno munido de um pré-impactor, que permite a amostragem apenas de partículas com diâmetro aerodinâmico (DA) inferior a 10 μm . No primeiro filtro ficam retidas as partículas com DA inferior a 10 μm e superior a 2,5 μm , denominadas por fração grosseira (PM_{2,5-10}), e no segundo ficam retidas as partículas com DA inferior a 2,5 μm (PM_{2,5}), denominadas por fração fina, conforme representado na Figura 2.7a).

Este conjunto é ligado a um sistema de bomba por um tubo de plástico flexível. O sistema de bomba é constituído por uma válvula de agulha (Whitey) para regular o escoamento, um indicador de vácuo, uma bomba de vácuo (bomba de diafragma GAST modelo nº DOA-P109-FD), um indicador de caudal de gás (rotâmetro DWYER VFB-67-BV), um integrador de volume de gás (SCHLUMBERGER G 1.6), um temporizador diário e um contador horário. Este sistema opera a um caudal de 16 L.min⁻¹ (Figura 2.7b).

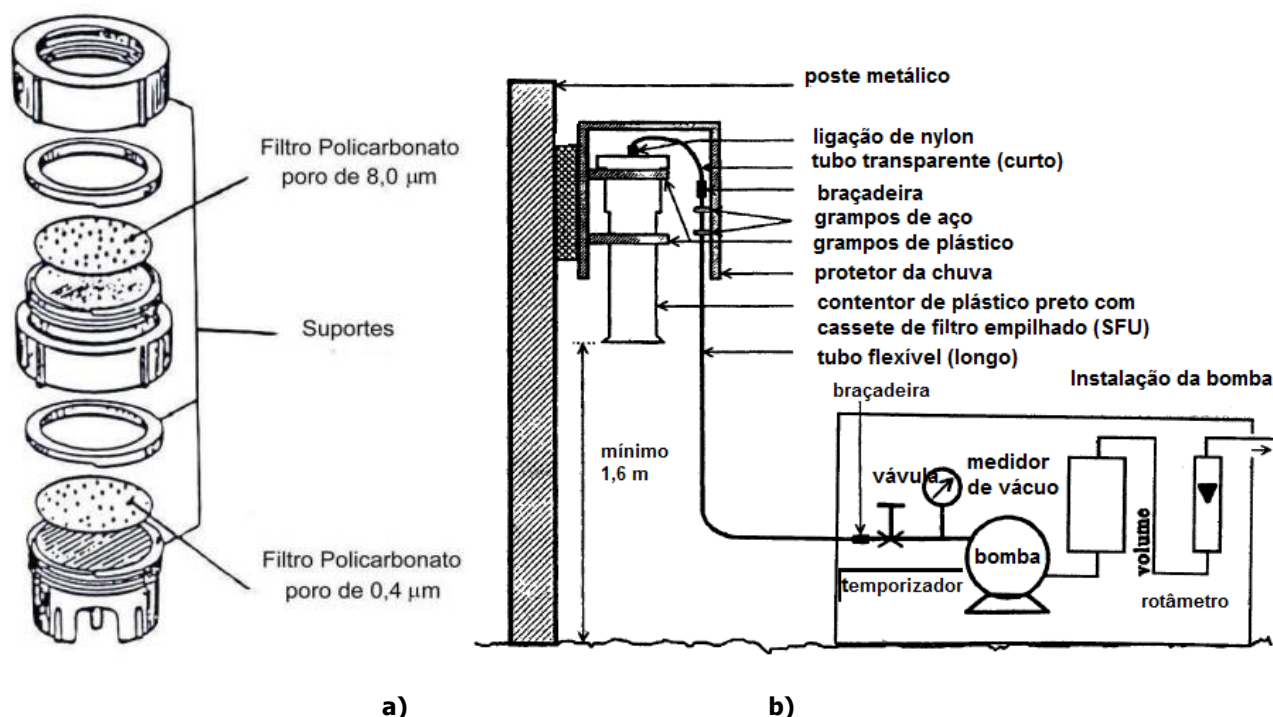


Figura 2.7– a) Esquema da unidade de filtros em cascata utilizada no amostrador Gent; **b)** Esquema do amostrador Gent que representa os vários constituintes do amostrador (Hopke *et al.*, 1997).

As campanhas de amostragem realizaram-se durante um período de duas semanas, uma no inverno (17 a 31 de janeiro) e outra no verão (19 de agosto a 2 de setembro) (Tabela 2.2). A amostragem foi feita em períodos de 12 h, durante o dia e durante a noite. Na

Figura 2.8 pode observar-se o amostrador Gent instalado acima do contentor da estação de monitorização de Quebedo.



Figura 2.8 - Coletor Gent instalado na estação de monitorização da qualidade do ar de Quebedo.

O manuseamento de filtros foi realizado num laboratório limpo com classe 1000, a 20°C e humidade relativa de 50%, de acordo com a norma EN 12341:2014. Utilizou-se uma câmara de escoamento laminar de classe 100 durante a maior parte do processo. O contacto com os filtros foi sempre o mínimo possível.

Os filtros de polycarbonato amostrados no coletor Gent foram pesados numa balança Mettler Toledo, modelo UMT5, com precisão de leitura de 0,1 µg. Os filtros amostrados foram pesados antes e depois da amostragem e o valor médio referente a 3 medidas foi registado, as variações observadas foram sempre menores que 5%.

Efetuuou-se uma análise comparativa entre os dados de PM₁₀ determinados pelo método de gravimetria e os dados resultantes da monitorização contínua da rede QualAr, para a estação do Quebedo, tendo-se verificado um coeficiente de correlação de 0,86.

Os valores das concentrações da massa total de PM_{2,5}, PM_{2,5-10} e PM₁₀, obtidos durante as campanhas de amostragem de inverno e verão realizadas em 2011, foram discriminados segundo a estação do ano e diferenciados consoante o dia e a noite, conforme ilustrado na Figura 2.9.

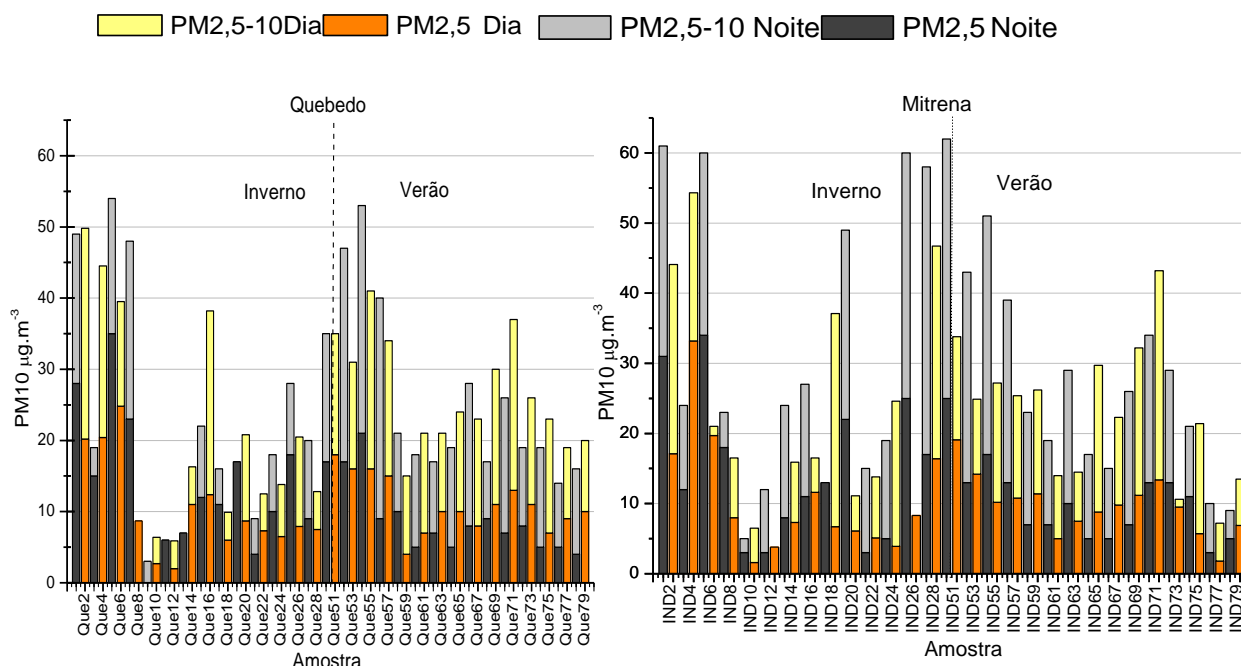


Figura 2.9 - Concentrações de PM_{2,5} PM_{2,5-10} e PM₁₀ ($\mu\text{g.m}^{-3}$) medidas na estação de Quebedo e Mitrena.

Analisando as concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5} para a estação urbana de Quebedo e para a estação industrial da Mitrena, verifica-se que na estação de Quebedo as concentrações de PM_{2,5} variaram entre 2 e 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno e entre 4 e 21 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no verão, sendo a média de inverno de 11,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e de verão de 9,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Relativamente à fração grossiera, PM_{2,5-10}, mediram-se valores médios de 11,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$, no inverno, e de 16 $\mu\text{g.m}^{-3}$, no verão. Os valores de PM₁₀ variaram entre 3 e 55 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno e entre 14 e 53 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no verão, resultando em valores médios de 22 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno e de 26 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no verão.

Relativamente às medições efetuadas na estação industrial da Mitrena, verifica-se que no inverno as concentrações de PM_{2,5} variaram entre 1,6 e 34 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e que no verão variaram entre 1,8 e 19 $\mu\text{g.m}^{-3}$, tendo-se registado valores médios de 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 9,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respetivamente, concentrações semelhantes às medidas na estação do Quebedo. Os valores de PM_{2,5-10} variaram entre 3,8 e 62 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno, com uma média de 29 $\mu\text{g.m}^{-3}$, e no verão a variação foi entre 7,2 e 52 $\mu\text{g.m}^{-3}$, correspondendo a uma média de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Observou-se uma maior concentração média de PM₁₀ relativamente aos dados de Quebedo na campanha de inverno e em termos médios.

As maiores concentrações de fração grossiera na Mitrena foram registadas essencialmente durante o período da noite, possivelmente devido à proximidade desta

estação ao mar, à ressuspensão de poeira pela circulação de tráfego automóvel pesado e às emissões resultantes das operações de descarga de materiais sólidos a granel.

2.3 Efeitos do material particulado na saúde

Depois de analisadas as concentrações de partículas na região de Setúbal importa entender qual o seu potencial impacto na saúde dos habitantes. Efetuou-se uma análise do impacto na saúde com base na relação entre as concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5} e as admissões hospitalares na região de Setúbal.

A análise foi restrita aos municípios de Setúbal e Palmela (13 freguesias no total) com uma população total de cerca de 189 100 pessoas e densidade de 633 habitantes por km² (INE, 2009). As localizações destes municípios estão representadas na Figura 2.10.

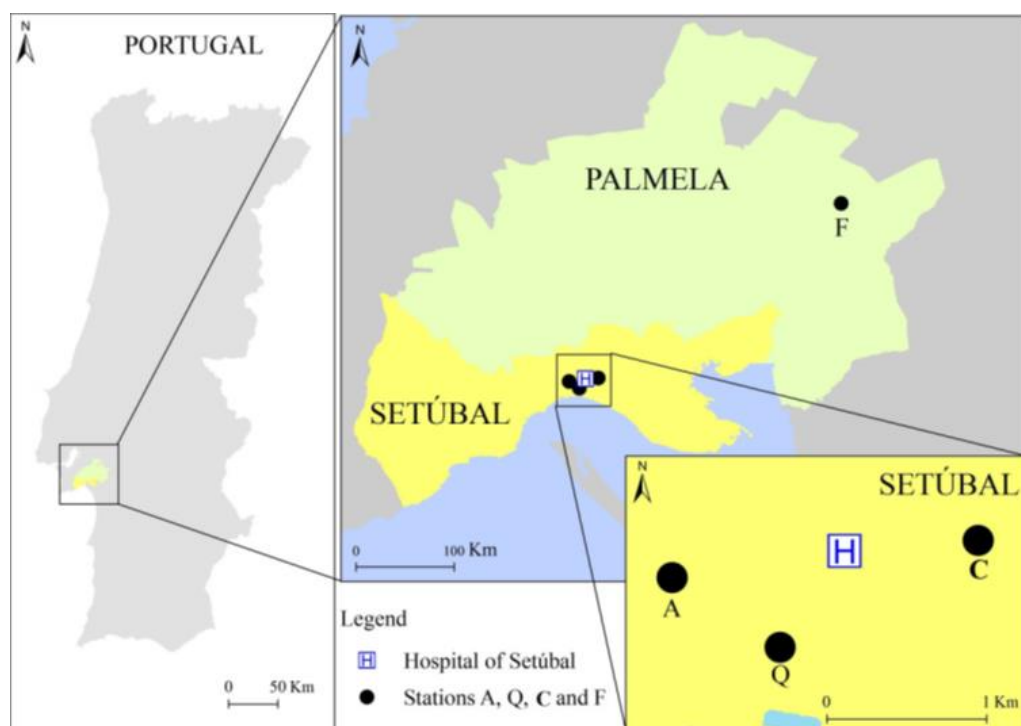


Figura 2.10 - Área onde foi realizado o estudo do impacto das partículas na saúde. Localização dos dois municípios: Setúbal e Palmela. Distribuição espacial das quatro estações de monitorização de qualidade do ar (A-Arcos, Q-Quebedo, C-Camarinha, F-Fernando Pó) e do Hospital (H).

2.3.1 Metodologia

Os dados recolhidos e analisados referentes aos valores de PM e de admissões hospitalares, correspondem a um período de 5 anos, desde 1 de janeiro de 2005 até 31 de dezembro de 2009. O tratamento da informação baseou-se na metodologia descrita e aplicada por Sarmento *et al.* (2009) e Almeida *et al.* (2014a).

Usaram-se concentrações horárias de PM₁₀ e PM_{2,5} medidas nas quatro estações de monitorização da QualAr dos municípios de Setúbal e Palmela: Arcos, Camarinha, Quebedo e Fernando Pó. A Figura 2.10 apresenta as posições geográficas das quatro estações de monitorização utilizadas para a análise. A distância entre as três estações de monitorização pertencentes ao município de Setúbal (Arcos (A), Quebedo (Q), e Camarinha (C)) é de cerca de 2 km. A estação de monitorização Fernando Pó (F) encontra-se a uma distância relativamente à estação de monitorização de Quebedo de cerca de 20 km.

Para cada estação de monitorização foram calculadas as concentrações médias diárias de PM_{2,5} e PM₁₀. O cálculo da concentração média diária de PM₁₀ e PM_{2,5} exigiu, para cada estação de monitorização, que pelo menos 75% dos valores horários, em cada dia, estivessem disponíveis. Nas situações em que faltaram dados de uma estação de monitorização foram efetuadas as médias com as concentrações diárias das estações restantes. Para cada dia de monitorização foi calculada a média das concentrações de partículas nas 4 estações de monitorização, para fornecer estimativas individuais de concentrações diárias.

Os dados relativos às admissões hospitalares foram obtidos junto da Administração Central do Sistema de Saúde (ACSS), do Ministério da Saúde Português. O hospital público que recebe a população destes municípios encontra-se a 1 km das estações do município de Setúbal e a cerca de 20 km da estação do município de Palmela (Fernando Pó). Foram consideradas todas as doenças circulatórias e respiratórias, doenças cardíacas, isquémica do coração, cerebrovascular e asma, de acordo com a classificação estatística internacional de doenças, 9ª revisão (ICD-9). Contudo, esta classificação estatística sofreu uma nova revisão (10ª revisão: ICD-10), apesar do sistema de saúde pública não estar a utilizá-la no momento do estudo. Na Tabela 2.3 pode observar-se a descrição das doenças e os seus códigos ICD-9 e ICD-10. Foram considerados separadamente os grupos etários: 0–14, 15–64 e >64 anos.

Tabela 2.3 - Descrição da classificação estatística internacional de doenças e os seus códigos ICD-9 e ICD-10.

ICD-9	ICD-10	Descrição das Doenças
390-459	I00-I99	Todas as doenças circulatórias
390-429		Doenças cardíacas
410-414	I20-I25	Doença isquémica do coração
430-438	I60-I69	Doença cerebrovascular
460-519	J00-J99	Todas as doenças respiratórias
493	J45	Asma

A Figura 2.11 mostra o número de internamentos semanais no hospital, devido a doenças circulatórias e respiratórias, correspondentes ao período estudado de 2005-2009. Pode observar-se uma sazonalidade nos internamentos, principalmente nos relacionados com doenças respiratórias, com valores mais elevados no Inverno.

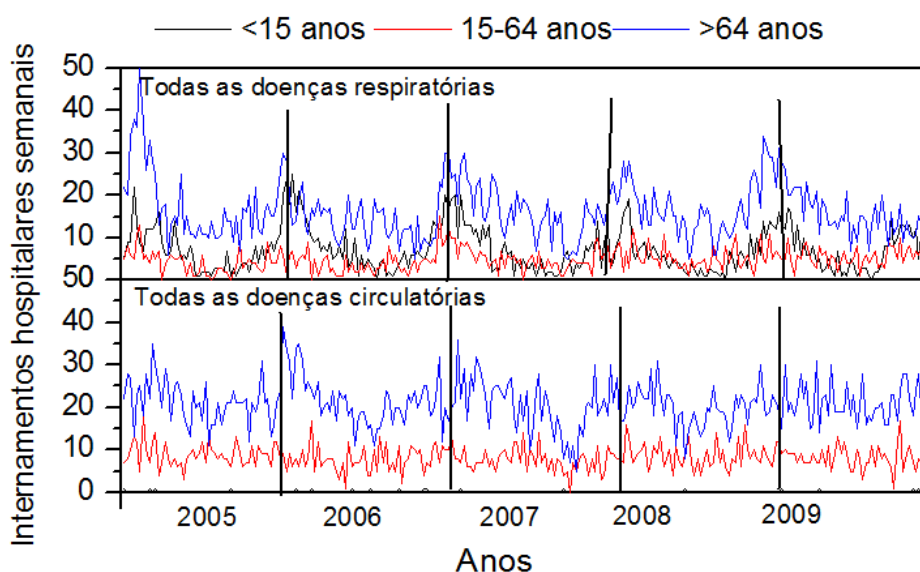


Figura 2.11 – Número de internamentos semanais no hospital de Setúbal, tendo como causas doenças respiratórias e circulatórias (2005-2009).

Como seria expetável, o número de internamentos semanais observados foi maior para pessoas com idades superiores a 64 anos relativamente às restantes idades.

As estatísticas descritivas para os internamentos diários no hospital de Setúbal estão apresentadas na Tabela 2.4. Os resultados mostram um menor número de admissões hospitalares em 2005.

Tabela 2.4 - Estatísticas de internamentos diários no hospital de Setúbal, para os escalões etários 0-14, 15-64, >64 anos e total.

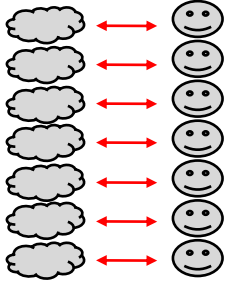
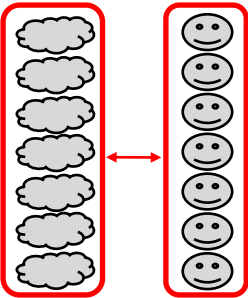
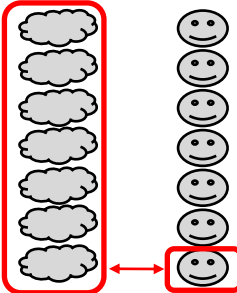
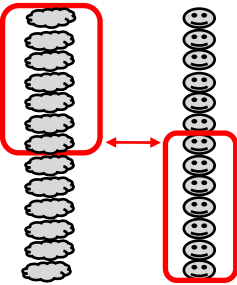
Doenças respiratórias	Média	DP¹	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	1,9	1,1	1	8	1582
15-64	1,6	0,8	1	6	1118
>64	2,6	1,7	1	10	3733
Total	4,3	2,4	1	15	6433
Doenças cardíacas	Média	DP	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	1,0	0,0	1	1	8
15-64	1,4	0,8	1	6	1065
>64	2,2	1,4	1	9	2670
Total	2,7	1,8	1	10	3743
Doenças Isquémicas do coração	Média	DP	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	-	-	-	-	-
15-64	1,3	0,7	1	5	540
>64	1,5	0,8	1	8	801
Total	1,8	1,2	1	9	1341
Enfarte	Média	DP	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	1	-	1	1	1
15-64	1,2	0,5	1	4	480
>64	1,8	1,2	1	8	1523
Total	2,0	1,4	1	9	2004
Doenças Circulatórias	Média	DP	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	1,0	0	1	1	14
15-64	1,7	0,9	1	7	1685
>64	2,9	1,8	1	12	4469
Total	3,8	2,3	1	14	6168
Asma	Média	DP	Min	Máx	Contagem 2005-2009
0-14	1,2	0,5	1	3	195
15-64	1,1	0,4	1	3	57
>64	1,0	0,0	1	1	15
Total	1,3	0,8	1	7	267

¹DP – desvio padrão

O método estatístico utilizado para avaliar a associação entre as admissões hospitalares e as partículas atmosféricas foi o OLS-LR (do inglês, *Ordinary Least Squares Linear Regression*), usando o programa SPSS17.0. Foram avaliados quatro tipos de modelos, diferindo apenas na forma como as variáveis poluentes atmosféricos e admissões hospitalares foram agregadas: DAY, WEEK, O&MA e MA&MA.

A agregação teve como objetivo, não só controlar o efeito do dia da semana das admissões hospitalares, que poderá enviesar os resultados, como também atenuar potenciais “confounders”. Os modelos considerados estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Modelos utilizados baseados nas variáveis de exposição e resposta ao longo do tempo (Almeida *et al.*, 2014a).

Modelo	Especificações	
DAY	Não há agregação, tanto as admissões hospitalares como os poluentes atmosféricos são expressos com os valores diários.	
WEEK	Tanto as admissões hospitalares como os poluentes atmosféricos são agregados em médias de 7 dias. O número de observações é 7 vezes menor do que no caso do modelo DAY.	
O&MA	As admissões hospitalares são expressas com valores diários e os poluentes atmosféricos são expressos com médias dos 7 dias anteriores. O número de observações é igual ao do modelo DAY menos 6.	
MA&MA	Tanto as admissões hospitalares como os poluentes atmosféricos são expressos em médias móveis desfasadas de 7 dias. O número de observações é igual ao número de observações do modelo DAY menos 12.	

Historicamente, a média de tempo recomendada para estudos de efeitos agudos na saúde humana é 24 h, que representa a unidade mínima temporal para a qual os dados clínicos de saúde são disponíveis periodicamente. No entanto, estudos epidemiológicos recentes têm vindo a utilizar exposições de mais de 1 dia, na forma de médias móveis ou com

distribuição desfasada (Dominici *et al.*, 2002). Embora esses estudos utilizem exposições de vários dias ou mesmo semanas, especificam sempre uma variável resposta de saúde como sendo de um único dia (exceção conhecida por Schwartz, 2000; Sarmiento *et al.*, 2009).

Os modelos que apresentam a agregação das admissões hospitalares (WEEK e MA&MA) tiveram como objetivo controlar o efeito dos dias da semana nas admissões hospitalares, que podem distorcer os resultados, e minimizar a influência de potenciais “outliers” sobre medidas de associação. As contagens de admissões hospitalares são mais baixas nos fins de semana em comparação com dias de trabalho, o que sugere que a data de admissão pode ser influenciada por variações no funcionamento dos serviços do hospital.

Foram selecionadas médias de 7 dias porque: a) proporcionam uma flexibilidade considerável para atender os requisitos de duração da exposição e dos períodos de latência/indução; b) 7 dias é ainda considerada uma escala de tempo adequada para associações agudas (WHO, 1999b; WHO, 2006b); c) médias de 7 dias para poluentes atmosféricos e admissões hospitalares controlam desvios causados por flutuações semanais. O controlo de “confounders” sazonais foi realizado através da inclusão de 12 variáveis fictícias para cada mês do modelo. As variáveis fictícias assumiram o valor zero, ou o valor médio de todas as observações diárias para esse mês (considerando todos os anos). Por exemplo, a variável fictícia para janeiro assumiu o valor zero para todas as observações, excepto para janeiro, em que as observações médias diárias para admissões hospitalares foram consideradas. Estas variáveis fictícias foram usadas em todos os modelos.

O controlo do efeito de fim-de-semana foi efetuado para os modelos DAY e O&MA, através da inclusão de uma variável fictícia que assumiu o valor 0 no fim de semana e o valor 1 durante a semana. Nos modelos de WEEK e MA&MA não houve efeito de fim de semana, devido ao uso das médias semanais. Para os dias de feriado não foi efetuado controlo.

Consideraram-se 18 categorias de admissões hospitalares e 2 de poluentes atmosféricos, o que correspondeu a 36 relações estudadas. Assumiu-se a existência de associações significativas para relações com um valor de p menor que 5% para pelo menos um dos modelos e quando o declive dos poluentes atmosféricos apresentou o mesmo sinal para os 4 modelos.

De acordo com Lipfert (1993, 1997), e por forma a medir o efeito das partículas atmosféricas nas admissões hospitalares, optou-se por utilizar a semi-elasticidade da

média das admissões hospitalares e dos poluentes atmosféricos, calculada pela diferença do risco baseada no declive da regressão linear. A utilização da semi-elasticidade facilita a comparação entre os resultados, obtidos por modelos lineares, e outros obtidos por modelos de Poisson e Linear que usam a razão para medir o efeito das admissões hospitalares.

2.3.2 Resultados

A Tabela 2.6 mostra a semi-elasticidade (expressa em %) de alteração nas admissões hospitalares por $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de alteração na concentração de partículas atmosféricas, para relações entre admissões hospitalares e PM que foram significativas ($p < 0,05$) pelo menos para um modelo.

Tabela 2.6 - Semi-elasticidade de alteração nas admissões hospitalares por $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de alteração nas concentrações de partículas atmosféricas, para relações entre admissões hospitalares e partículas atmosféricas que são significativas ($p < 0,05$) pelo menos para um modelo.

			DAY	WEEK	O&MA	MA&MA
Respiratórias Idade 0-14	PM10	Elasticidade (%)	0,5	1,6	1,1	0,5
		p(B)	0,341	0,041	0,107	0,087
Respiratórias Idade >64	PM10	Elasticidade (%)	0,9	0,7	0,9	0,8
		p(B)	0,008	0,179	0,037	0,000
Respiratórias Idade > 64	PM2,5	Elasticidade (%)	0,4	0,9	1,1	0,8
		p(B)	0,240	0,114	0,017	0,000

Os resultados obtidos apenas permitiram identificar valores positivos de relação para a relação entre o PM10 e as doenças respiratórias (para as idades inferiores a 14 anos e superiores a 64 anos) e para a relação entre o PM2,5 e as doenças respiratórias (para idades superiores a 64 anos). Verificou-se também que a significância estatística e a semi-elasticidade foram muito sensíveis ao modelo utilizado. Por um lado, o número de observações para o modelo WEEK foi menor que para os outros modelos, mas o desvio padrão das variáveis foi reduzido na agregação dos modelos MA&MA ou WEEK.

A correlação entre PM10 e admissões hospitalares por doenças respiratórias para indivíduos com idades menores de 14 anos apenas foi significativa para o modelo WEEK. Considerando este modelo, foi observado na região de Setúbal, que um aumento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ nos valores de PM10 está associado a um aumento das admissões hospitalares de 1,6% para doenças respiratórias em indivíduos com idades inferiores a 14 anos. Para os indivíduos com mais de 64 anos a relação entre PM10 e admissões hospitalares foi significativa para os modelos DAY, O&MA e MA&MA. Os resultados mostram que um aumento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM10 está associado a um aumento de admissões hospitalares que varia entre 0,8 e 0,9%.

A correlação entre PM_{2,5} e admissões hospitalares no que respeita a doenças respiratórias para indivíduos com idades superiores a 64 anos foi significativa para os modelos O&MA e MA&MA. Considerando estes dois modelos, foi observado que na região de Setúbal, um aumento de 10 µg.m⁻³ em PM_{2,5} está associado a um aumento das admissões hospitalares que varia entre 0,8 e 1,1%.

Schwartz (1997) analisou vários estudos norte-americanos sobre admissões hospitalares por doenças respiratórias e relatou um aumento de 1,3% nas admissões hospitalares por doenças respiratórias para um aumento de 10 µg.m⁻³ de PM₁₀. Em 26 comunidades americanas, para 10 µg.m⁻³ de aumento na concentração de PM_{2,5}, Zanobetti *et al.* (2009) verificaram um aumento de 2,07% das admissões hospitalares atribuídas a doenças respiratórias. A Agência Americana de Protecção do Ambiente (US-EPA) analisou evidências para os efeitos de partículas na saúde, com base num largo número de investigações, e o seu relatório indica que por cada aumento de 10 µg.m⁻³ de partículas se verifica 1 a 5% de aumento nas admissões hospitalares (Chapman *et al.*, 1996).

Resultados obtidos para 8 cidades europeias, no âmbito do projecto APHEA demonstraram existir um aumento das admissões respiratórias de 0,9% para um aumento de 10 µg.m⁻³ de PM₁₀, para indivíduos com idades superiores a 64 anos (Atkinson *et al.*, 2001).

Cruz *et al.* (2014) verificaram, para a cidade de Lisboa, associações positivas apenas para idades inferiores a 14 anos, em que cada aumento de 10 µg.m⁻³ de PM₁₀ e PM_{2,5} correspondeu a um aumento nas admissões hospitalares de 1,6-2,1% e de 1,3%-1,6%, respetivamente.

Os resultados obtidos para Setúbal encontram-se no mesmo intervalo de valores registados nos estudos desenvolvidos nos Estados Unidos da América, na Europa e em Portugal.

Não obstante os inúmeros estudos sobre os impactos das partículas na saúde, continua a não ser claro quais os componentes e atributos das partículas mais importantes na determinação dos efeitos adversos na saúde (Ghio *et al.*, 2012). Enquanto estudos anteriores usaram o PM₁₀ para medição de exposição, o PM_{2,5} tornou-se um melhor indicador de saúde devido a estudos epidemiológicos que sugerem que PM_{2,5} pode exercer uma maior toxicidade do que as partículas maiores. Apesar do aumento das evidências dos efeitos das partículas finas na saúde, ainda existe incerteza sobre quais os seus componentes mais prejudiciais. Estudos efetuados em várias cidades indicam que as associações entre partículas ambientais e admissões hospitalares variam de cidade para

cidade, e que estas variações podem ser atribuídas, em parte, à diferente composição das partículas (Ostro, 2004). Deve ainda referir-se a relevância crescente das partículas ultrafinas (UFP), com tamanhos menores que 0,1 µm de diâmetro, com uma série de características e padrões de reatividade específicos, incluindo a indução de inflamações mais graves por unidade de massa de PM, doses internas mais elevadas, devido à alta eficiência de deposição pulmonar, aumento da capacidade de oxidação e capacidade para induzir danos oxidativos no DNA e possivelmente entrada para o sistema circulatório nos seres humanos (Donaldson *et al.*, 2001). As UFP, em comparação com as frações de PM maiores, contribuem para magnitudes superiores do número de partículas e para uma menor massa. Portanto, o número de UFP no ar é muitas vezes mal correlacionado com as concentrações mássicas de PM₁₀ ou PM_{2,5}, que atualmente são utilizadas como padrões de qualidade para o material particulado e que são medidas em estações de amostragem nacionais.

As relações aqui relatadas, juntamente com os resultados obtidos nos Estados Unidos da América e na Europa, fundamentam a evidência de que a poluição do ar promove efeitos adversos na saúde, mesmo quando os níveis dos poluentes são mais baixos do que os valores-limite de qualidade do ar. Para melhorar a saúde da população é necessária uma maior compreensão da toxicidade das partículas, com diferentes tamanhos, e da sua composição química.

2.4 Composição química do material particulado

A análise da composição química da fração fina e grosseira do material particulado é essencial para a avaliação dos efeitos das partículas na saúde humana, para a quantificação da contribuição de fontes emissoras e para a identificação de medidas de mitigação.

Com base nas amostras colhidas durante as campanhas, em 2011, no Quebedo e em Mitrena, realizou-se a análise da especiação química do material particulado. Para essa especiação química os filtros foram cortados em duas partes: metade foi utilizada pela técnica INAA (do inglês, *Instrumental Neutron Activation Analysis*) para determinação de elementos químicos e a outra metade foi analisada por cromatografia iônica (CI) para a análise de iões solúveis em água. Depois de cortados, os filtros foram armazenados em caixas de Petri a uma temperatura de -30°C.

2.4.1 Análise de ativação com neutrões - INAA

O INAA possui uma exatidão e precisão comprovada na obtenção de informação multielementar na análise de filtros com aerossóis (Almeida *et al.*, 2014b; Freitas *et al.*, 2011; Dung *et al.*, 2010). É uma técnica que não exige a digestão do material particulado, nem qualquer outra pré-preparação das amostras, o que não só facilita o processo e o torna mais rápido, como também evita as contaminações e perdas inerentes à preparação das amostras exigida pelas técnicas clássicas.

O facto de esta técnica ser particularmente sensível para níveis muito baixos de material particulado, torna-a essencial em estudos de separação de partículas por frações granulométricas e amostragens efetuadas em curtos períodos de tempo.

O INAA, utilizando o método do factor k_0 , apresenta a vantagem de não recorrer a padrões e portanto, não exige uma pré-seleção dos elementos a estudar, resultando de cada análise uma grande quantidade de informação que, por vezes, à partida não era exetável nem de interesse principal, mas que acabou por se revelar de grande importância.

A técnica de análise por ativação com neutrões baseia-se no facto do núcleo dos isótopos naturais dos elementos químicos absorverem neutrões, tornando-se instáveis por conterem excesso de partículas – este processo é denominado de ativação. A tendência natural dos núclídeos instáveis é de se transmutarem em núclídeos de maior estabilidade, através de processos em que é alterada a proporção entre o número de prótons e o número de neutrões dos respetivos núcleos. A esses processos de transformação, em que ocorre sempre a emissão de radiações, dá-se o nome de processos de decaimento. Muitos dos isótopos radioativos formados emitem durante o seu decaimento radiação gama com uma energia característica, que permite identificar o isótopo que capturou o neutrão e, consequentemente, o elemento químico ao qual o isótopo pertence.

Os processos de decaimento são geridos por leis, em que intervêm as constantes de desintegração, inversamente proporcionais aos tempos de semi-vida, $T_{1/2}$, característicos de cada decaimento. A diferenciação dos tempos de semi-vida é a base condutora à determinação de vários elementos químicos, por seleção apropriada do tempo decorrido entre o fim da irradiação com neutrões e o início da contagem do espectro de radiação gama. Por isso, a técnica INAA é relativamente lenta na medida em que os isótopos de semi-vida longa (da ordem dos vários dias, meses ou anos) apenas são visíveis após o

decaimento total, ou quase total, dos isótopos de semi-vida média (da ordem de horas ou poucos dias).

O espectro de radiação gama é obtido com um detetor de germânio hiperpuro, sendo possível identificar e quantificar a massa de um elemento presente na amostra, com base nos picos de absorção total, presentes no espectro.

O método utilizado para a quantificação dos elementos é denominado método do fator k_0 (De Corte, 1987) e começou a ser desenvolvido em 1975 por A. Simonits e F. De Corte. Este método semi-absoluto, ao contrário do método relativo, não necessita de padrões e os dados nucleares, normalmente associados a incertezas elevadas, são substituídos por constantes nucleares compostas – fatores k_0 , que foram experimentalmente determinadas com uma elevada exatidão. Este método baseia-se no uso de um elemento (comparador), que é sempre irradiado juntamente com a amostra, sendo a concentração de um dado elemento na amostra determinada com base nesse comparador. Por simplicidade e conveniência foi escolhido o ouro para comparador, na medida em que, os seus parâmetros nucleares são bem conhecidos e o seu período de $T_{1/2}$ e a sua única risca gama constituem aspetos favoráveis para que seja acolhido como isótopo de referência.

A técnica INAA utilizando o método k_0 foi implementada no Reator Português de Investigação (RPI) em 1987 (Freitas, 1987) e, desde então, tem sido aperfeiçoada e utilizada na determinação de elementos em amostras ambientais, biológicas, geológicas e alimentares.

As amostras a irradiar não necessitam de qualquer pré-tratamento. A metade do filtro analisada por INAA foi pesada (de forma a extrapolar as concentrações obtidas para o filtro inteiro), dobrada em várias partes (sempre com a face que retém o resíduo voltada para dentro) até formar uma “pequena esfera” e colocada num envelope individual, feito com um pequeno quadrado de papel de alumínio (9 cm^2).

Conjuntos de seis amostras foram irradiados juntamente com uma liga de ouro-alumínio, que funcionou como comparador. A irradiação foi efetuada no RPI durante 5 horas, com um fluxo de neutrões térmicos de $1,03 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($f=103,4 \pm 1.3$; $\alpha=-0,035 \pm 0,0001$; $T_n=330\text{K}$). Três dias após a irradiação, as amostras foram transferidas dos envelopes de alumínio para contentores de polietileno.

Para cada amostra, dois espectros de radiação gama foram adquiridos em detetores de germânio hiperpuro, durante períodos de 5 horas. O primeiro espectro obteve-se na semana seguinte à irradiação para a determinação dos elementos As, Br, Cd, Ga, K, La,

Lu, Mo, Na, Sm e W e o segundo espectro obteve-se na terceira semana, após a irradiação, para a determinação dos elementos Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Pa, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Tb e Zn.

A Figura 2.12 ilustra a piscina do RPI e o sistema de troca automática de amostras, associado ao detetor de Germânio hiperpuro.



Figura 2.12 – a) Piscina do RPI; b) sistema de troca automática de amostras, associado ao detetor de germânio hiperpuro.

2.4.2 Cromatografia iónica

Para determinação de iões solúveis em água as amostras foram analisadas por cromatografia iónica. A cromatografia iónica é um método de separação que se insere na cromatografia líquida. Através da cromatografia é possível separar, isolar, identificar numa mistura complexa, compostos do mesmo tipo e por fim quantificá-los.

Um sistema de cromatografia é formado por um líquido eluente, uma bomba de alta pressão, um injetor de amostras, uma coluna analítica e um detetor de condutividade com supressão química. Os eluentes utilizados podem ser soluções de carbonato e hidrogenocarbonato, para separar aniões, ou de ácido sulfónico, para catiões.

Aos filtros recolhidos nas campanhas foram extraídos os aerossóis com 5 mL de água ultrapura recorrendo a um banho de ultra-sons (Branson 3200) durante 45 minutos. O extrato foi filtrado usando um filtro Whatman 41 pré-lavado.

A análise por cromatografia iónica foi realizada com um sistema Dionex[®] DX500 com deteção de condutividade (CD20), equipado com *software* de Peaknet[®], do Centro de Química Estrutural (CQE) da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). No modo aniónico o cromatógrafo foi equipado com uma bomba isocrática IP20, uma pré-coluna aniónica IonPack AG14 4x50 mm, uma coluna analítica IonPack AS14 4x250 mm e

um supressor aniônico ASRSR-Ultra de 4 mm. O eluente utilizado foi $3,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ mmol.dm}^{-3}$ de solução tampão de NaHCO_3 com um caudal de $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$. Os cátions foram analisados através de uma coluna Ion CG12, uma coluna Ion CS12 e um supressor de cátions CSRS 300-II-4mm. O eluente utilizado foi uma solução de ácido metano-sulfónico 20 mM, com um caudal de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$. O volume de injeção foi $100 \mu\text{L}$ para aniões e $25 \mu\text{L}$ para cátions.

As medições das amostras foram realizadas após uma calibração diária do sistema de cromatografia, através da análise das concentrações de padrões de calibração de massa próprios para a aplicação do modelo de regressão linear.

Com esta metodologia foram analisados numa primeira fase, 5 cátions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) e 3 aniões (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}). Numa segunda fase procedeu-se à determinação adicional dos aniões fluoreto (F^-), acetato (CH_3CO_2^-), brometo (Br^-) e fosfato (PO_4^{3-}) e do cátion trimetilamina (TMA) ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}^+$). Na Figura 2.13 está ilustrado o sistema utilizado na análise cromatográfica.

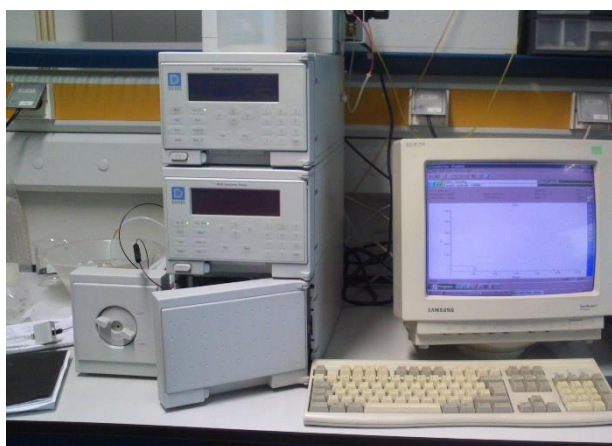


Figura 2.13 – Cromatógrafo iónico DIONEX DX500.

Em cromatografia iónica as concentrações das amostras foram determinadas através da aplicação do modelo de regressão linear, usando uma curva de calibração, previamente preparada através de soluções padrão de referência para cada ião. A todas as concentrações foi subtraído o valor do branco.

2.4.3 Resultados

A Tabela 2.7 e a Tabela 2.8 apresentam as concentrações médias de iões solúveis em água e de elementos químicos, medidas nas partículas amostradas no Quebedo e na

Mitrena, respetivamente. As tabelas estão discriminadas por granulometria, estação do ano e período do dia.

Tabela 2.7 - Concentrações de PM_{2,5} e PM_{2,5-10} amostradas em Quebedo, durante o inverno e verão e durante o período de dia e de noite. Os valores das concentrações iónicas e elementares estão em ng.m⁻³, os valores de PM estão em µg.m⁻³.

	Dados Totais (Inverno +Verão)		Inverno ^a						Verão ^b					
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM _{2,5} (Média ±DP)			PM _{2,5-10} (Média ±DP)			PM _{2,5} (Média ±DP)			PM _{2,5-10} (Média ±DP)		
	Média ± DP	Média ± DP	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite
PM	11,3 ± 6,62	14,1 ± 7,66	12,7 ± 8,11	10,4 ± 6,80	15,0 ± 8,90	11,7 ± 8,19	11,8 ± 9,19	11,7 ± 7,36	9,87 ± 4,47	11,0 ± 3,92	8,68 ± 4,85	16,2 ± 6,65	15,6 ± 4,62	16,8 ± 8,45
Cl ⁻	195 ± 181	971 ± 974	195 ± 200	154 ± 142	234 ± 241	444 ± 504	472 ± 565	416 ± 453	195 ± 162	220 ± 176	168 ± 149	1479 ± 1053	1099 ± 698	1886 ± 1232
NO ₃ ⁻	1065 ± 1125	1071 ± 790	1624 ± 1329	1160 ± 906	2057 ± 1535	858 ± 715	869 ± 834	847 ± 614	487 ± 333	582 ± 393	392 ± 237	1285 ± 815	1241 ± 839	1333 ± 817
SO ₄ ²⁻	1225 ± 987	392 ± 326	907 ± 699	847 ± 665	964 ± 748	320 ± 312	317 ± 310	322 ± 325	1554 ± 1137	1490 ± 801	1618 ± 1426	465 ± 328	372 ± 234	564 ± 390
Na ⁺	239 ± 241	831 ± 728	74,6 ± 59,8	75,2 ± 60,9	74,1 ± 61,4	340 ± 337	340 ± 350	341 ± 336	387 ± 247	419 ± 263	353 ± 233	1305 ± 691	1056 ± 576	1572 ± 723
NH ₄ ⁺	519 ± 472	53,3 ± 45,9	619 ± 558	474 ± 446	753 ± 631	61,6 ± 47,0	50,9 ± 41,1	72,2 ± 51,6	419 ± 346	419 ± 314	418 ± 390	45,0 ± 44,0	28,8 ± 22,4	61,2 ± 54,4
K ⁺	126 ± 141	73,6 ± 102	187 ± 172	147 ± 107	224 ± 213	66,0 ± 60,6	68,0 ± 60,9	64,2 ± 62,3	64,4 ± 57,5	57,3 ± 31,0	71,9 ± 77,3	81,2 ± 132	48,6 ± 26,6	116 ± 186
Mg ²⁺	23,5 ± 21,2	85,9 ± 64,6	9,94 ± 5,90	10,2 ± 5,58	9,72 ± 6,37	43,8 ± 29,6	46,2 ± 31,6	41,4 ± 28,4	37,0 ± 22,4	41,1 ± 22,8	32,5 ± 21,9	128 ± 62,9	111 ± 56,9	146 ± 66,0
Ca ²⁺	210 ± 185	836 ± 829	192 ± 204	227 ± 228	150 ± 173	957 ± 1055	1206 ± 1256	708 ± 795	225 ± 169	266 ± 175	177 ± 156	724 ± 511	786 ± 329	658 ± 660
Balanço Iónico*	1,65 ± 2,22	2,25 ± 1,22	1,21 ± 0,23	1,31 ± 0,18	1,11 ± 0,24	2,71 ± 1,40	3,23 ± 1,73	2,35 ± 0,93	2,08 ± 3,1	2,71 ± 4,27	1,40 ± 0,27	1,80 ± 0,79	1,88 ± 0,47	1,71 ± 1,0
As	0,46 ± 0,44	0,17 ± 0,13	0,63 ± 0,41	0,67 ± 0,45	0,58 ± 0,39	0,16 ± 0,12	0,18 ± 0,14	0,14 ± 0,10	0,04 ± 0,04	0,04 ± 0,04	0,04 ± 0,06	0,22 ± 0,18	0,17 ± 0,22	0,32
Ce	0,35 ± 0,24	0,28 ± 0,14	0,35 ± 0,25	0,40 ± 0,29	0,30 ± 0,21	0,25 ± 0,13	0,21 ± 0,12	0,32 ± 0,16	0,35 ± 0,26	0,38 ± 0,36	0,31 ± 0,08	-	-	< LD
Co	0,09 ± 0,12	5,19 ± 13,3	0,13 ± 0,17	0,13 ± 0,20	0,11 ± 0,11	0,05 ± 0,05	0,05 ± 0,06	0,05 ± 0,05	0,07 ± 0,05	0,07 ± 0,06	0,07 ± 0,05	18,6 ± 21,1	6,18 ± 8,12	37,1 ± 22,2
Cr	3,55 ± 2,72	7,93 ± 5,13	1,29 ± 0,99	1,10 ± 0,78	1,61 ± 1,41	5,08 ± 3,16	4,94 ± 2,80	5,22 ± 3,58	4,41 ± 2,68	4,86 ± 2,48	3,99 ± 2,90	13,2 ± 3,62	12,7 ± 2,50	13,6 ± 4,32
Cs	0,68 ± 2,61	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,05 ± 0,06	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	< LD	1,09 ± 3,36	0,07 ± 0,09	2,12 ± 4,72	< LD	< LD	< LD
Fe	138 ± 95,9	286 ± 236	153 ± 95,9	159 ± 88,0	147 ± 105	294 ± 262	348 ± 278	232 ± 238	121 ± 95,1	138 ± 113	99,9 ± 66,9	254 ± 95,3	293 ± 102	201 ± 65,7
K	137 ± 122	99,0 ± 62,8	184 ± 130	154 ± 117	212 ± 138	89,2 ± 66,5	100 ± 73,4	77,9 ± 59,7	61,7 ± 49,2	62,3 ± 46,5	60,9 ± 55,6	119 ± 51,3	106 ± 36,8	133 ± 65,2
La	0,06 ± 0,06	0,15 ± 0,13	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,05 ± 0,02	0,09 ± 0,09	0,10 ± 0,10	0,09 ± 0,09	0,07 ± 0,08	0,06 ± 0,09	0,07 ± 0,07	0,23 ± 0,14	0,23 ± 0,17	0,23 ± 0,12
Na	194 ± 181	697 ± 618	65,7 ± 47,0	61,1 ± 39,0	69,9 ± 54,5	302 ± 304	301 ± 294	303 ± 324	322 ± 175	348 ± 181	293 ± 170	1121 ± 589	852 ± 516	1410 ± 536
Sb	0,64 ± 0,46	0,71 ± 0,71	0,82 ± 0,51	0,82 ± 0,39	0,83 ± 0,61	0,95 ± 0,76	1,18 ± 0,76	0,73 ± 0,72	0,43 ± 0,26	0,41 ± 0,21	0,44 ± 0,32	0,23 ± 0,14	0,26 ± 0,17	0,18 ± 0,08
Sc	0,02 ± 0,02	0,05 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,02	0,06 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,06 ± 0,04
Se	0,29 ± 0,23	0,07 ± 0,05	0,30 ± 0,27	0,20 ± 0,21	0,37 ± 0,30	0,07 ± 0,05	0,02 ± 0,02	0,10 ± 0,04	0,29 ± 0,20	0,24 ± 0,17	0,34 ± 0,22	< LD	< LD	< LD
Sm	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,06	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,03	0,01 ± 0,01	0,07 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,13
Zn	11,0 ± 12,0	13,9 ± 14,3	13,4 ± 15,8	15,2 ± 14,0	11,8 ± 17,4	13,2 ± 14,1	12,7 ± 12,0	13,8 ± 17,3	8,44 ± 4,77	8,94 ± 5,38	7,93 ± 4,22	19,8 ± 17,9	19,8 ± 17,9	< LD
La/Ce	0,32 ± 0,18	0,88 ± 0,26	0,29 ± 0,17	0,30 ± 0,18	0,30 ± 0,20	0,88 ± 0,26	0,87 ± 0,25	0,90 ± 0,40	0,37 ± 0,19	0,33 ± 0,17	0,41 ± 0,25	-	-	-
La/Sm	8,18 ± 4,29	5,96 ± 1,96	9,71 ± 3,90	10,2 ± 4,28	9,20 ± 3,60	6,16 ± 2,08	6,33 ± 2,21	6,00 ± 2,00	5,55 ± 3,75	6,45 ± 4,32	4,45 ± 3,00	5,54 ± 1,71	5,88 ± 2,33	5,14 ± 0,45

*Balanço iónico representa a relação entre equivalentes positivos e negativos.

^a 17-31 janeiro; ^b 19 agosto-2 setembro; LD – limite de deteção; DP – desvio padrão.

Tabela 2.8 - Concentrações de PM_{2,5} e PM_{2,5-10} amostradas na Mitrena, durante o inverno e verão, durante o período de dia e de noite. Os valores das concentrações iónicas e elementares estão em ng.m⁻³, os valores de PM estão em µg.m⁻³.

	Dados Totais (Inverno +Verão)		Inverno ^a						Verão ^b					
	PM _{2,5}	PM _{2,5-10}	PM _{2,5} (Média ±DP)			PM _{2,5-10} (Média ±DP)			PM _{2,5} (Média ±DP)			PM _{2,5-10} (Média ±DP)		
	Média ± DP	Média ± DP	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite
PM	11,2 ±7,53	15,7 ± 9,96	13,0 ± 9,59	10,6 ± 8,15	15,3 ± 10,3	16,4 ± 11,7	13,8 ± 9,68	18,8 ± 12,9	9,44 ± 4,10	9,69 ± 4,03	9,18 ± 4,16	15,1 ± 8,01	13,8 ± 9,68	16,9 ± 8,64
Cl	456 ± 685	1048 ± 898	437 ± 692	265 ± 243	597 ± 917	479 ± 552	402 ± 471	550 ± 613	476 ± 689	308 ± 218	656 ± 949	1618 ± 815	1320 ± 742	1937 ± 763
NO ₃ ⁻	917 ± 920	996 ± 735	1315 ± 1122	907 ± 752	1696 ± 1276	670 ± 495	574 ± 471	760 ± 500	519 ± 369	556 ± 415	480 ± 303	1323 ± 796	1220 ± 742	1433 ± 839
SO ₄ ²⁻	1565 ± 1117	726 ± 473	1307 ± 1014	1305 ± 1106	1310 ± 913	613 ± 494	556 ± 392	666 ± 573	1823 ± 1172	1790 ± 1104	1857 ± 1246	840 ± 430	751 ± 469	936 ± 355
Na ⁺	294 ± 371	751 ± 662	88,2 ± 66,4	98,4 ± 72,0	78,8 ± 58,6	314 ± 343	281 ± 298	344 ± 379	499 ± 434	504 ± 267	494 ± 569	1189 ± 614	1040 ± 609	1348 ± 574
NH ₄ ⁺	534 ± 483	136 ± 224	552 ± 568	452 ± 524	646 ± 593	124 ± 152	83,0 ± 64,2	161 ± 198	516 ± 388	451 ± 341	585 ± 425	149 ± 280	97,7 ± 139	203 ± 374
K ⁺	146 ± 151	146 ± 117	201 ± 196	170 ± 101	230 ± 254	138 ± 82,7	123 ± 64,7	152 ± 95,1	90,8 ± 40,7	101 ± 46,3	80,0 ± 29,2	155 ± 144	147 ± 89,7	163 ± 188
Mg ²⁺	35 ± 63,5	93,4 ± 103	29,5 ± 88,1	16,8 ± 9,79	41,3 ± 123	70,0 ± 130	48,4 ± 39,7	90,2 ± 176	39,9 ± 19,5	44,0 ± 21,3	35,5 ± 15,8	117 ± 61,3	98,0 ± 56,5	137 ± 59,8
Ca ²⁺	280 ± 261	1079 ± 1179	331 ± 313	334 ± 294	329 ± 332	1474 ± 1480	1145 ± 922	1782 ± 1822	229 ± 187	288 ± 208	166 ± 130	684 ± 565	694 ± 559	674 ± 572
Balanço Iónico*	1,29 ± 0,57	2,33 ± 1,61	1,28 ± 0,75	1,40 ± 0,64	1,19 ± 0,84	3,35 ± 1,74	3,52 ± 1,80	3,20 ± 1,73	1,29 ± 0,32	1,38 ± 0,36	1,20 ± 0,26	1,35 ± 0,49	1,41 ± 0,62	1,29 ± 0,31
As	0,87 ± 3,14	0,66 ± 1,64	1,49 ± 4,38	2,17 ± 6,06	0,85 ± 0,85	0,30 ± 0,37	0,33 ± 0,45	0,28 ± 0,26	0,25 ± 0,26	0,26 ± 0,27	0,24 ± 0,24	1,01 ± 2,25	0,57 ± 1,01	1,49 ± 3,04
Ce	0,11 ± 0,12	0,33 ± 0,31	0,13 ± 0,13	0,12 ± 0,09	0,14 ± 0,16	0,39 ± 0,39	0,30 ± 0,26	0,47 ± 0,47	0,09 ± 0,11	0,10 ± 0,12	0,08 ± 0,1	0,28 ± 0,22	0,24 ± 0,18	0,32 ± 0,24
Co	0,04 ± 0,047	0,09 ± 0,07	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,07	0,03 ± 0,03	0,09 ± 0,08	0,1 ± 0,09	0,08 ± 0,06	0,04 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,04	0,08 ± 0,06	0,07 ± 0,06	0,10 ± 0,06
Cr	2,31 ± 1,60	4,27 ± 5,27	2,56 ± 1,49	2,74 ± 1,66	2,40 ± 1,28	6,62 ± 6,25	4,46 ± 3,32	8,64 ± 7,63	2,06 ± 1,70	2,20 ± 1,68	1,90 ± 1,70	1,92 ± 2,45	2,08 ± 2,41	1,75 ± 2,49
Fe	91,2 ± 101	296 ± 484	61,3 ± 38,2	64,9 ± 37,0	58,0 ± 38,9	177 ± 114	185 ± 106	170 ± 120	121 ± 132	111 ± 121	132 ± 144	416 ± 660	253 ± 248	589 ± 897
K	123 ± 119	146 ± 91,8	187 ± 137	168 ± 130	205 ± 142	146 ± 96,6	154 ± 92,6	139 ± 99,8	59,4 ± 36,7	62,6 ± 28,1	56,0 ± 44,3	146 ± 88,6	144 ± 84,1	147 ± 93,5
La	0,11 ± 0,10	0,43 ± 0,56	0,14 ± 0,12	0,14 ± 0,12	0,13 ± 0,12	0,63 ± 0,71	0,41 ± 0,41	0,83 ± 0,87	0,08 ± 0,06	0,06 ± 0,04	0,09 ± 0,07	0,23 ± 0,21	0,18 ± 0,16	0,29 ± 0,24
Na	271 ± 293	786 ± 642	98,7 ± 68,8	105 ± 73,4	93,0 ± 63,2	381 ± 389	354 ± 354	406 ± 419	443 ± 329	434 ± 257	452 ± 396	1190 ± 590	1054 ± 571	1336 ± 574
Sb	0,47 ± 0,42	0,27 ± 0,20	0,67 ± 0,50	0,49 ± 0,25	0,84 ± 0,62	0,31 ± 0,23	0,28 ± 0,20	0,33 ± 0,25	0,28 ± 0,18	0,26 ± 0,13	0,30 ± 0,23	0,22 ± 0,15	0,22 ± 0,11	0,23 ± 0,18
Sc	0,01 ± 0,01	0,06 ± 0,07	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,08 ± 0,09	0,05 ± 0,05	0,10 ± 0,10	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,04
Se	0,37 ± 0,23	0,14 ± 0,13	0,33 ± 0,16	0,29 ± 0,15	0,37 ± 0,16	0,06 ± 0,08	0,05 ± 0,08	0,07 ± 0,07	0,40 ± 0,28	0,38 ± 0,28	0,43 ± 0,27	0,21 ± 0,12	0,20 ± 0,13	0,22 ± 0,11
Sm	0,01 ± 0,01	0,06 ± 0,09	0,014 ± 0,015	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,09 ± 0,12	0,05 ± 0,06	0,13 ± 0,15	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,03
Zn	12,6 ± 14,7	11,2 ± 9,20	17,9 ± 19,0	20,4 ± 19,6	15,6 ± 18,0	13,0 ± 11,2	12,6 ± 9,56	13,4 ± 12,7	7,28 ± 4,89	7,39 ± 5,32	7,16 ± 4,34	9,44 ± 6,25	8,22 ± 4,87	10,8 ± 7,29
La/Ce	1,15 ± 0,79	1,26 ± 1,17	1,12 ± 0,63	1,01 ± 0,63	1,23 ± 0,65	1,37 ± 0,70	1,31 ± 0,80	1,42 ± 0,62	1,19 ± 0,95	1,30 ± 1,18	1,06 ± 0,64	1,15 ± 1,50	1,23 ± 1,97	1,06 ± 0,82
La/Sm	14,9 ± 17,8	9,73 ± 7,10	12,6 ± 7,97	14,0 ± 10,2	11,3 ± 5,18	8,69 ± 5,01	10,09 ± 6,58	7,37 ± 2,48	17,3 ± 24,0	10,9 ± 9,05	23,1 ± 31,6	10,82 ± 8,73	7,66 ± 2,93	14,0 ± 11,3

*Balanço iónico representa a relação entre equivalentes positivos e negativos.

^a 17-31 janeiro; ^b 19 agosto-2 setembro; LD – limite de deteção; DP – desvio padrão.

2.4.3.1 Especiação química

Os resultados mostram que as espécies mais abundantes no PM_{2,5} foram SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ , que são aerossóis secundários resultantes da indústria e do tráfego. Na fração grosseira, o Cl^- e o Na^+ , associados ao sal do mar, o Ca^{2+} , resultante do solo e o NO_3^- também apresentaram concentrações elevadas.

O teste de Mann-Whitney mostrou que no Quebedo apenas o Ca^{2+} , em ambas as frações, e o NH_4^+ , na fração grosseira, apresentaram diferenças significativas entre o dia e a noite. O Ca^{2+} apresentou concentrações mais elevadas durante o dia, provavelmente devido à poeira proveniente da ressuspensão associada ao tráfego rodoviário. O NH_4^+ apresentou maiores concentrações durante a noite. Na área industrial da Mitrena, não houve diferenças significativas entre as concentrações medidas durante o dia e durante a noite.

No Quebedo, durante o verão, foram registadas concentrações significativamente mais elevadas para: (i) o SO_4^{2-} , devido à forte radiação solar, que aumenta a temperatura e a formação de radicais OH, promovendo assim a formação de sulfatos secundários (Querol *et al.*, 2008; Almeida *et al.*, 2009a); (ii) para o La e o Sm no PM_{2,5-10}, que estão associados ao aumento de ressuspensão de poeira no período seco; e (iii) para o NO_3^- na fração grosseira. Nesta gama de tamanhos, o NO_3^- é, em parte, atribuído à reação do HNO_3 com espécies minerais, tais como carbonato de cálcio e o sal do mar para formar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e NaNO_3 , respetivamente. Estas reações são predominantes na estação quente, enquanto que no inverno o NO_3^- reage preferencialmente com NH_3 para formar NH_4NO_3 (Almeida *et al.*, 2005). Portanto, no inverno foram observadas concentrações consideravelmente mais altas de NO_3^- na fração fina. Para o As registaram-se concentrações mais elevadas no inverno na fração fina, que se podem dever a uma menor altura da camada de mistura, que inibe a dispersão de poluentes e/ ou indicar uma origem associada à queima de madeira utilizada nos sistemas de queima residenciais (Vicente *et al.*, 2013).

Na Mitrena, também se observou um aumento dos níveis de concentração de NO_3^- na fração fina durante o inverno e na fração grosseira durante o verão. O SO_4^{2-} apresentou concentrações elevadas para a fração fina, tanto no verão como no inverno. O As, Sb, Zn e K mostraram concentrações mais elevadas no inverno para a fração fina.

Na fração fina do aerossol, a relação entre os elementos de terras raras (REE) é geralmente distorcida comparativamente com a mesma relação para a crosta terrestre, em áreas influenciadas por emissões antropogénicas provenientes de centrais termoelétricas a fuelóleo e de refinarias (Olmez e Gordon, 1985).

A identificação de concentrações elevadas de La, relativamente a outros lantanóides, pode ser usada para identificar dias em que existe uma forte contaminação da atmosfera. A concentração dos principais elementos na crosta terrestre, nomeadamente dos lantanóides, ocorre com a seguinte ordem - $Ce > La > Nd > Sm$ (Moreno *et al.*, 2008). Assim, a comparação entre as razões de La/Ce e La/Sm nas partículas e na crosta terrestre permite avaliar a existência de contaminação química e ajuda a identificar a contribuição de fontes antropogénicas.

Na crosta terrestre a razão La/Ce é de aproximadamente 0,5-0,6 e de La/Sm é 5. Segundo Pandolfi *et al.* (2011), que estudou as emissões de poluente na Baía de Algeciras em Espanha, uma razão La/Ce entre 0,6 e 0,8 indica que as emissões são provenientes de emissões de navios e uma razão de La/Ce entre 1 e 5, é atribuída a um processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) do petróleo que é utilizado na indústria petroquímica (Moreno *et al.*, 2008).

A razão La/Ce calculada para o Quebedo encontra-se na ordem dos 0,3 para PM_{2,5} e 0,9 para PM_{2,5-10}. Na Mitrena a razão La/Ce média é de 1,2 para PM_{2,5} e 1,3 para PM_{2,5-10}. A razão La/Sm foi de 8,2 para PM_{2,5} e 6,0 para PM_{2,5-10} no Quebedo e de 15 para PM_{2,5} e 9,7 para PM_{2,5-10} na Mitrena. Comparando a razão La/Ce com o estudo de Olmez e Gordon (1985), verifica-se que os valores no Quebedo são comparáveis à razão para a crosta terrestre, mas os da Mitrena encontram-se próximos da razão para refinaria (1,25).

Relativamente à razão La/Sm verifica-se que para o Quebedo os valores calculados estão próximos de valores de carvão nos Estados Unidos da América (EUA), referenciados por Olmez e Gordon ($6,1 \pm 0,3$ e 9 ± 1).

Uma razão La/Ce superior a 1 e um aumento da relação La/Sm indica uma predominância de fonte antropogénica em detrimento das naturais. Neste estudo, verificou-se que as amostras que obtiveram uma razão La/Ce de 3 e 4, foram GIND71, FIND69 e GIND6 com a razão La/Ce de 3,6; 3,3 e 3, respetivamente, associadas a ventos com direções de 328°, 328,5° e 42°, que correspondem a ventos de NW e NE.

Na Figura 2.14 apresenta-se a razão La/Ce em função da direção do vento medida no porto do Trem Naval, bem como a relação entre a razão La/Sm e a razão La/Ce, obtidas na Mitrena. As razões mais elevadas, na Mitrena, do que as medidas no Quebedo, poderão estar associadas à refinaria e à central termoelétrica, uma vez que estas indústrias são importantes fontes de terras raras como Vanádio (V) e La. Dado que a razão La/Sm é maior no verão do que no inverno, analisar os dados meteorológicos relativos às campanhas efetuadas durante os dois períodos pode ajudar a identificar possíveis fontes emissoras.

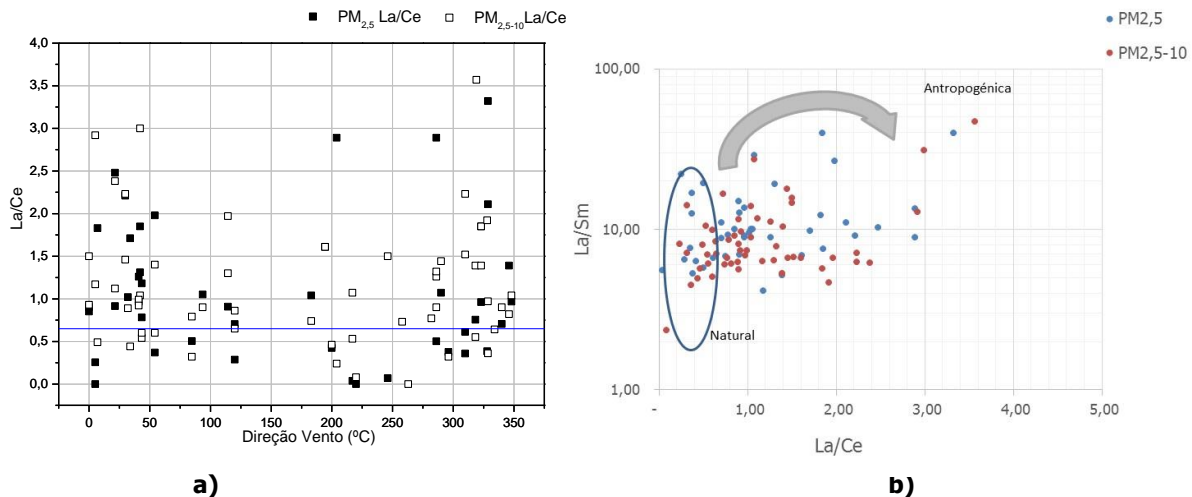


Figura 2.14 – Resultados referentes às amostras medidas na estação industrial da Mitrena; **a)** razão La/Ce em função da direção do vento e **b)** razão La/Sm versus La/Ce. A direção do vento é resultante de dados de uma estação fixa meteorológica instalada no porto do Trem Naval.

Analisando os dados da Figura 2.14a) verifica-se que a relação La/Ce foi mais elevada, com valores acima dos 0,6, para direções de vento dos quadrantes NE e NW.

A Figura 2.14b) representa graficamente a relação La/Sm e La/Ce, que ilustra as diferenças geoquímicas do lantanóide entre PM da crosta terrestre e PM urbano. Permite identificar dias anómalos com concentrações excessivas de La, verificando-se que existem bastantes amostras com uma razão La/Ce entre 1 e 4 que resultam de um processo FCC.

A comparação entre as concentrações registadas em diferentes locais de amostragem pode dar informação relevante sobre a origem local, ou não local, das partículas. Existem dois componentes a ter em consideração: a correlação temporal das medições efetuadas em 2 locais diferentes e a diferença quantitativa das concentrações medidas. As medições podem estar perfeitamente correlacionadas ao longo do tempo e, simultaneamente, podem representar grandes diferenças de concentrações. Para quinze elementos/iões medidos no $PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$ foram examinadas as correlações entre os locais de amostragem, cujos resultados se apresentam na Figura 2.15.

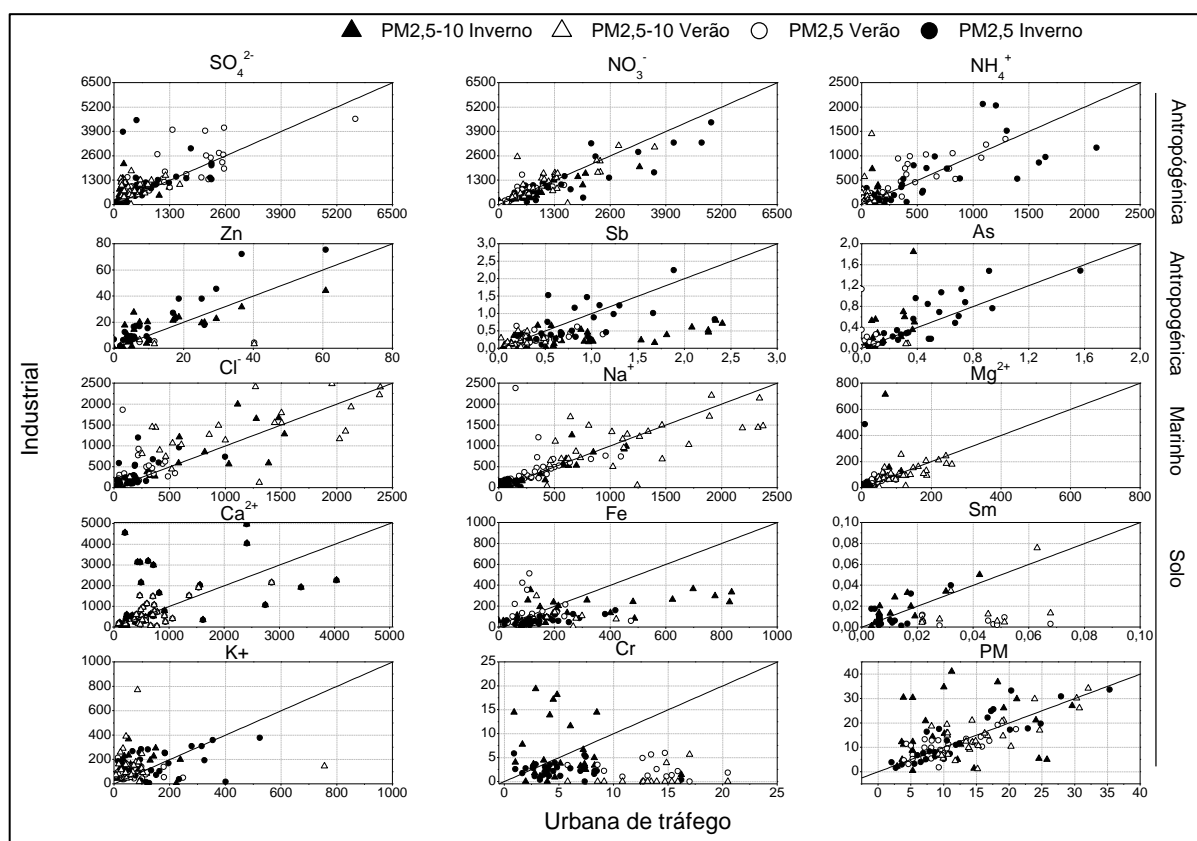


Figura 2.15 - Comparação da concentração (ng.m^{-3}) dos componentes de PM_{2,5} e PM_{2,5-10} medidas em Quebedo e na Mitrena.

A Figura 2.15 mostra uma correlação elevada entre os 2 locais, para as partículas secundárias SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ e para o Na^+ e Cl^- , o que indica que estes compostos não são produzidos localmente. Para os elementos/iões Zn, Sb, As, Cl^- , Ca^{2+} , Fe, Sm, K^+ e Cr verificam-se baixas correlações, revelando a existência de fontes locais que contribuem para as suas concentrações no ar. O Cr não foi associado a um local de amostragem preferencial, sendo provável a existência de múltiplas fontes para este elemento. O Zn, Cl^- , Ca^{2+} e K^+ apresentaram concentrações superiores na Mitrena, indicando a existência de uma fonte local mais próxima desta estação. O Sb, Fe e Sm registaram níveis mais elevados na área urbana, possivelmente devido à contribuição dos veículos pelo desgaste e abrasão dos pneus e ressuspensão rodoviária de poeiras (Almeida *et al.*, 2009b).

2.4.3.2 Evolução temporal das concentrações de elementos químicos

Com o objetivo de analisar a evolução das concentrações dos diferentes elementos químicos entre 1998 e 2011, procedeu-se à comparação das concentrações dos elementos medidos em 1998, no Faralhão (Farinha *et al.*, 2009), com os resultados obtidos no presente estudo, em

2011 (Figura 2.16). O Faralhão é uma localidade situada no Estuário do Sado, muito próxima da localidade Praias do Sado (ver mapa da Figura 2.3).

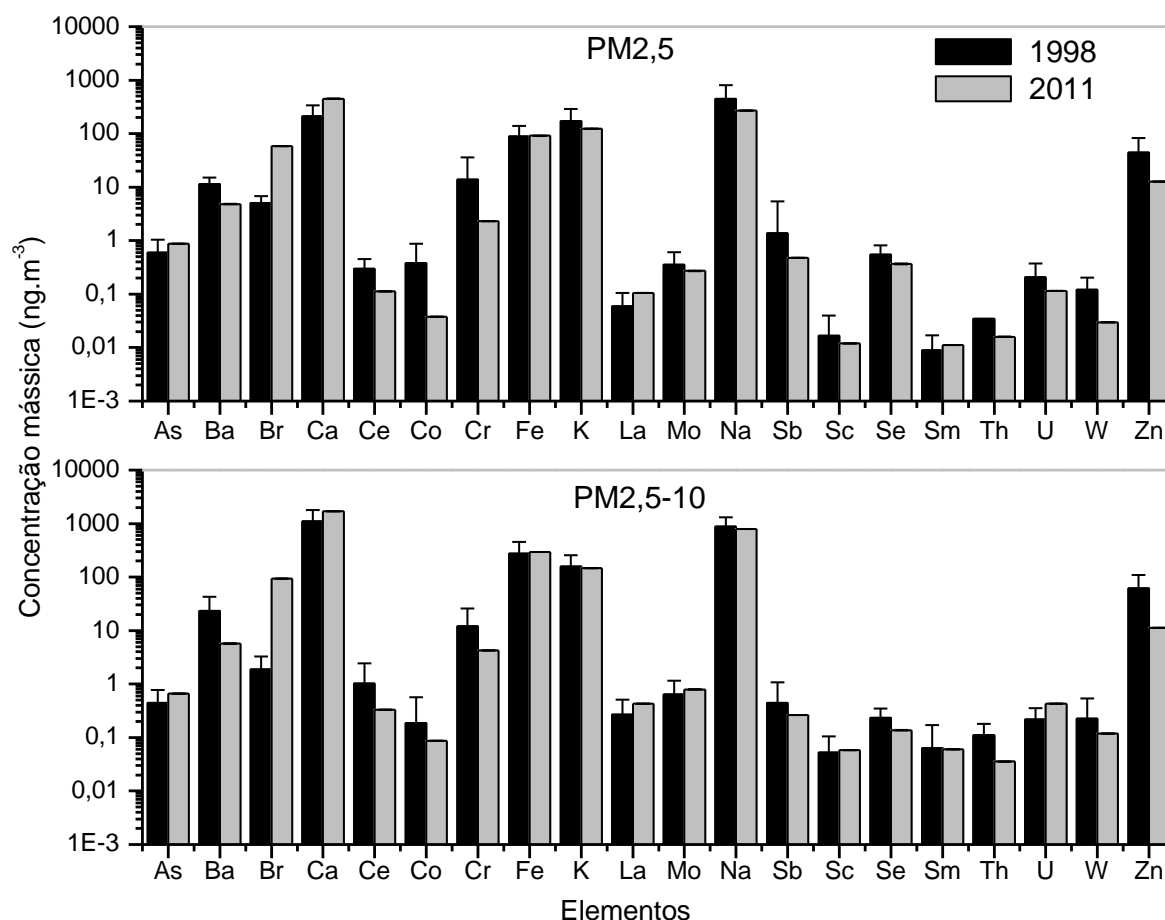


Figura 2.16 – Concentração mássica (ng.m⁻³) de 20 elementos medidos nas PM_{2,5} e PM_{2,5-10} em duas campanhas realizadas na zona industrial: Faralhão (1998) e Mitrena (2011).

Em geral, observa-se uma diminuição significativa das concentrações dos elementos, exceto para o Ca, na fração fina, e Fe, na fração grosseira, para os quais o teste de Mann-Whitney indicou um aumento significativo. Estes resultados refletem a eficiência das medidas de redução das emissões de poluentes implementadas no setor industrial, principalmente dirigidas às fontes estacionárias. No entanto, as emissões fugitivas produzidas a partir de portos e indústrias locais ainda não estão devidamente controladas. O estudo pormenorizado de um dos portos da região em estudo, irá permitir conhecer com maior detalhe as principais fontes de emissão relacionadas com a manipulação de materiais a granel.

2.4.3.3 Balanço iónico

O equilíbrio de carga entre catiões totais (Σ^+) e aniões totais (Σ^-) medidos nos extratos de água de aerossóis é mostrado nas Tabelas 2.7 e 2.8. A razão Σ^+/Σ^- variou entre 1,11 e 3,23 na área urbana de Quebedo e entre 1,19 e 3,35 na área industrial da Mitrena. Os resultados

mostram, principalmente no inverno para a fração grosseira, um déficit notável de aniões, tanto no Quebedo como na Mitrena. Uma possível explicação para essa deficiência de aniões pode ser atribuída ao facto do balanço não incluir o ião carbonato (CO_3^{2-}) e os iões bicarbonato (HCO_3^-), compostos orgânicos (formato e acetato) e outros iões como F^- , NO_2^- , PO_4^{3-} e Br^- .

Estudos anteriores, desenvolvidos em Portugal, já relataram um excesso de catiões em balanços iónicos em extrações em água, o que é, em grande parte atribuído à falta de medições de HCO_3^- (Almeida, 2004). A medição direta de HCO_3^- no aerossol ambiente proporciona uma melhor visão sobre os processos de transformação química que ocorrem durante o transporte de aerossóis. Tais processos são relativamente importantes sobretudo nas regiões áridas e semi-áridas que contribuem para grandes entradas de poeira mineral para a atmosfera (Galindo *et al.*, 2011).

Devido ao desequilíbrio registado de catiões e aniões, foram realizadas medições adicionais dos aniões fluoreto (F^-), acetato (CH_3CO_2^-), brometo (Br^-) e fosfato (PO_4^{3-}) e da trimetilamina (TMA) ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}^+$), cujos resultados se apresentam na Tabela 2.9. Estas análises suplementares foram realizadas para fornecer uma visão da distribuição dos compostos nas partículas de diferentes tamanhos e tipos, e que implicações poderão ter sobre a química da atmosfera. A TMA e os restantes iões foram apenas observados com uma concentração considerável nas amostras referentes à zona industrial.

Os resultados mostram que a inclusão destes iões melhora o equilíbrio de iões para todas as amostras e períodos de amostragem.

Tabela 2.9 - Concentrações médias e desvios-padrão (valores em ng.m^{-3}) associados aos iões acetato, fosfato, fluoreto, brometo e trimetilamónio, em amostras de aerossóis recolhidas na Mitrena.

PM _{2,5} Média +DP	Inverno + Verão	Inverno ^a			Verão ^b		
		Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite
Balanço Iónico*	1,19 ± 0,54	1,19 ± 0,70	1,24 ± 0,58	1,14 ± 0,80	1,19 ± 0,33	1,27 ± 0,36	1,10 ± 0,28
C ₃ H ₁₀ N ⁺	986 ± 606	986 ± 606	798 ± 385	1070 ± 686			
PO ₄ ³⁻	318 ± 303	366 ± 336	259 ± 288	486 ± 362	216 ± 197	201 ± 230	245 ± 148
CH ₃ CO ₂ ⁻	1067 ± 2118	1138 ± 2459	249 ± 259	2324 ± 3788	942 ± 1684	125 ± 45,4	1758 ± 2415
F ⁻	211 ± 237	250 ± 255	150 ± 162	364 ± 303	67,1 ± 28,7	108 ±	53,4 ± 10,3
Br ⁻	255 ± 235				255 ± 235	249 ± 260	262 ± 226

PM _{2,5-10} Média +DP	Inverno + Verão	Inverno ^a			Verão ^b		
		Total	Dia	Noite	Total	Dia	Noite
Balanço Iónico*	1,56 ± 1,10	2,05 ± 1,33	2,33 ± 1,32	1,81 ± 1,32	1,08 ± 0,48	1,17 ± 0,60	1,00 ± 0,30
C ₃ H ₁₀ N ⁺							
PO ₄ ³⁻	616 ± 717	795 ± 856	412 ± 352	1213 ± 574	374 ± 374	350 ± 277	396 ± 460
CH ₃ CO ₂ ⁻	717 ± 1532	66,5 ± 76,1	94,0 ± 94,3	39,1 ± 97,3	1027 ± 1790	777 ± 1650	1303 ± 1984
F ⁻	260 ± 358	346 ± 404	134 ± 114	559 ± 444	69,3 ± 27,9	73,9 ± 37,7	64,8 ± 16,5
Br ⁻	521 ± 619				521 ± 619	403 ± 401	592 ± 731

*Balanço iónico representa a relação entre equivalentes positivos e negativos.

^a 17-31 janeiro; ^b 19 agosto-2 setembro; DP – desvio padrão.

A TMA é facilmente convertida no catião trimetilamónio (C₃H₁₀N⁺). Foram identificados picos de iões de trimetilamónio em partículas da fração fina na Mitrena, no inverno. Durante o período da noite os níveis de trimetilamónio foram ligeiramente mais elevados do que durante o dia. Resultados semelhantes foram encontrados por Angelino *et al.* (2001). As aminas desempenham um papel semelhante ao do amoníaco na atmosfera. Uma vez que são bases atmosféricas raras, podem neutralizar ácidos, tais como ácido sulfúrico e ácido nítrico, que são semivoláteis pelo que podem ocorrer em ambas as fases de gás e de partícula. As aminas são emitidas tanto por fontes naturais como antropogénicas (principalmente derivadas de operações de alimentação de animais) e algumas são altamente tóxicas (Ge *et al.*, 2011). Estudos sobre os aerossóis marinhos também confirmam a presença de aminas (MA, DMA, TMA, EA, DEA e de etanolamina) (Gorzelska e Galloway, 1990, Gibb *et al.*, 1999, Müller *et al.*, 2009).

Uma vez que a amina tem um curto tempo de vida, algumas horas, esta não é transportada para longas distâncias. Portanto, estes resultados indicam que há uma fonte de amina na zona industrial da Mitrena.

O PO₄²⁻ apresentou concentrações superiores para a fração grosseira no inverno e durante a noite. A principal fonte de PO₄²⁻ é, provavelmente, a indústria de fertilizantes existente na área. A Tabela 2.9 mostra que o ião acetato apresentou maior concentração na fração fina, em ambas as estações, no período noturno, sugerindo uma maior importância das emissões

antropogénicas durante o período da noite. Para a fração grosseira, foram registadas maiores concentrações no verão.

O ião CH_3CO_2^- é resultante de diferentes fontes, incluindo emissões primárias provenientes da queima de combustíveis fósseis e da queima de biomassa, da oxidação fotoquímica de precursores orgânicos, tanto antropogénicos, como biogénicos (Kawamura e Ikushima, 1993; Chebbi e Carlier, 1996; Kawamura *et al.*, 1996a,b; Limbeck e Puxbaum, 1999), bem como de formações heterogéneas (Kerminen, 1997; Blando e Turpin, 2000). O ácido acético é responsável pela acidez da água da chuva em todo o mundo, tanto em áreas remotas como urbanas (Fornaro e Gutz, 2003; Keene e Galloway, 1984).

Emissões antropogénicas diretas de ácidos carboxílicos são as principais fontes destes compostos em ambientes urbanos, industriais e perto de fontes locais intensas. Graedel *et al.* (1986) mencionam que os ácidos carboxílicos na atmosfera têm várias fontes antropogénicas, incluindo resíduos de origem animal, combustões de plástico, emissão de fábricas de produtos químicos, emissões de pequenas empresas de laca, fábricas de alimentos enlatados (alimentos ricos em amido, peixes), fumo do tabaco e incineração.

As concentrações de F^- foram maiores no inverno e de noite, enquanto que o Br^- foi apenas detetado no verão e com concentrações mais elevadas na fração grosseira. O F^- e o Br^- são utilizados em alguns pesticidas. A principal utilização de brometo de metilo é como fumigante do solo para controlar os fungos, nematodes e ervas daninhas; no espaço de fumigação de produtos alimentares (por exemplo, grãos); e em instalações de armazenamento (tais como oficinas, armazéns, caves, navios e carros de mercadorias) para controlar insetos e roedores (Budavari, 1989). O brometo de metilo ocorre como um gás incolor e altamente volátil, que é ligeiramente solúvel em água (Budavari, 1989; IARC, 1986).

Da análise dos resultados obtidos verifica-se que a inclusão destes iões é essencial neste tipo de estudo de caracterização química. A determinação de compostos orgânicos será também relevante em análises futuras a fim de possibilitar uma caracterização química mais profunda.

2.4.3.4 Contribuição das partículas finas e grosseiras para o PM_{10}

Numa primeira abordagem à identificação das fontes emissoras de partículas recorreu-se à determinação da razão entre a fração fina e grosseira das partículas e ao cálculo dos fatores de enriquecimento.

Na Figura 2.17 apresenta-se a contribuição, por espécie química, de $\text{PM}_{2,5}$ e $\text{PM}_{2,5-10}$, relativamente aos níveis de PM_{10} , para as duas estações de monitorização.

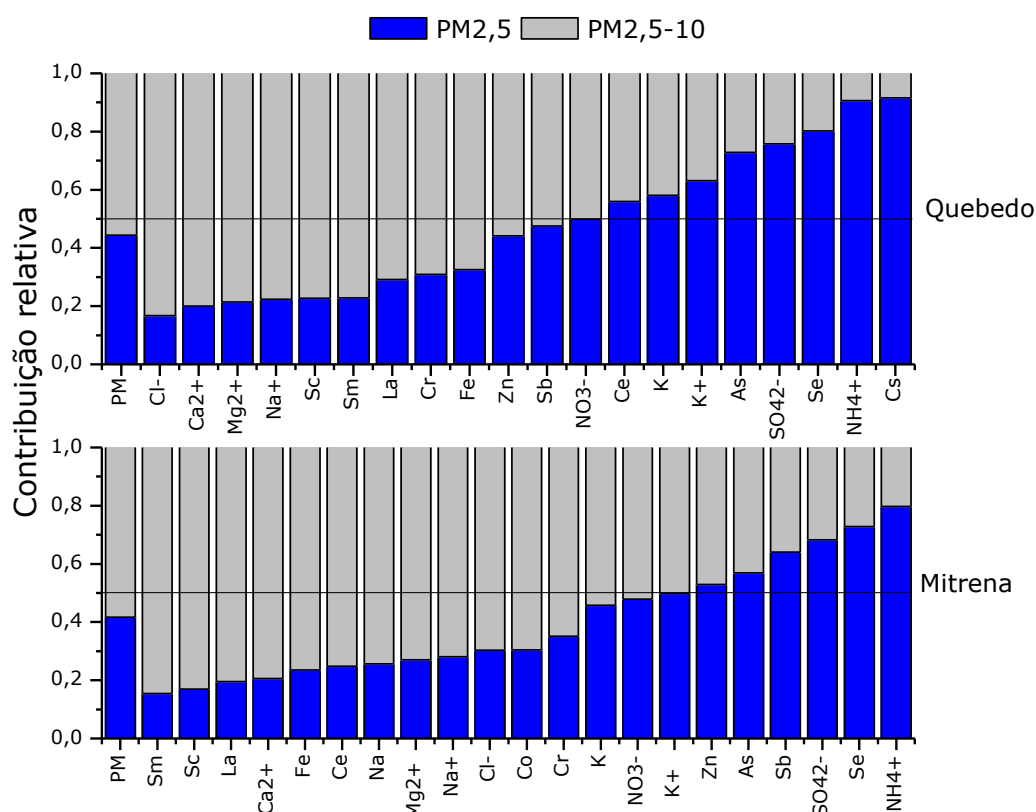


Figura 2.17- Contribuição relativa de PM_{2,5} e PM_{2,5-10} para os níveis de PM₁₀ no Quebedo e na Mitrena, por espécie química.

A Figura 2.17 permite verificar que, no Quebedo, o Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cr, Fe, La, Sc e Sm apresentaram concentrações mais elevadas na fração grossa, enquanto que o Ce, K, K^+ , As, SO_4^{2-} , Se, NH_4^+ e Cs foram predominantes na fração fina. O Cl^- , Mg^{2+} e Na^+ são provenientes do oceano, o Ca^{2+} , Cr, Fe, La, Sc e Sm refletem uma contribuição do solo e o Ce, K, K^+ , As, SO_4^{2-} , Se, NH_4^+ e Cs resultam de atividades humanas. O NO_3^- , Sb e Zn não apresentaram diferenças significativas entre as frações finas e grossas. Na Mitrena, a contribuição da fração grossa foi superior, apresentando as espécies Sm, Sc, La, Ca^{2+} , Fe, Ce, Na, Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , Co e Cr concentrações mais elevadas na fração grossa, e sendo As, Sb, SO_4^{2-} , Se e NH_4^+ predominantes na fração fina. O K, NO_3^- , K^+ e Zn não apresentaram diferenças significativas entre as duas frações.

A maior diferença entre as estações do ano, na contribuição da fração fina e grossa para o PM₁₀, verificou-se para o NO_3^- . No inverno, o NO_3^- está predominantemente associado à fração fina, porque está em forma de NH_4NO_3 , enquanto no verão o NO_3^- se encontra principalmente na fração grossa, devido às suas reações com espécies minerais e resultantes do mar.

2.4.3.5 Fatores de Enriquecimento

Os fatores de enriquecimento (FE) (ou EF do termo inglês *Enrichment Factor*), em relação ao solo, normalmente são calculados usando como referência Sc, Al, Fe e Ti, por serem

abundantes no solo. O elemento Escândio (Sc) foi usado como elemento de referência para o cálculo do FE_{Sc} com base na Equação 2.1 e segundo a composição do solo de Mason e Moore (1982):

$$FE_{Sc} = \frac{\frac{[X]}{[Sc]_{PM}}}{\frac{[X]}{[Sc]_{solo}}} \quad \text{Equação 2.1}$$

De acordo com as suas fontes, os elementos químicos podem ser subdivididos em dois grupos. Se os elementos cumprem a condição $FE_{Sc} < 10$ considera-se que o elemento X tem origem fundamentalmente no solo. Caso cumpram a condição $FE_{Sc} > 10$ sugere-se que uma fração significativa do elemento provém de fontes antropogénicas. Na Figura 2.18 apresentam-se os fatores de enriquecimento estimados para as estações de Quebedo e Mitrena.

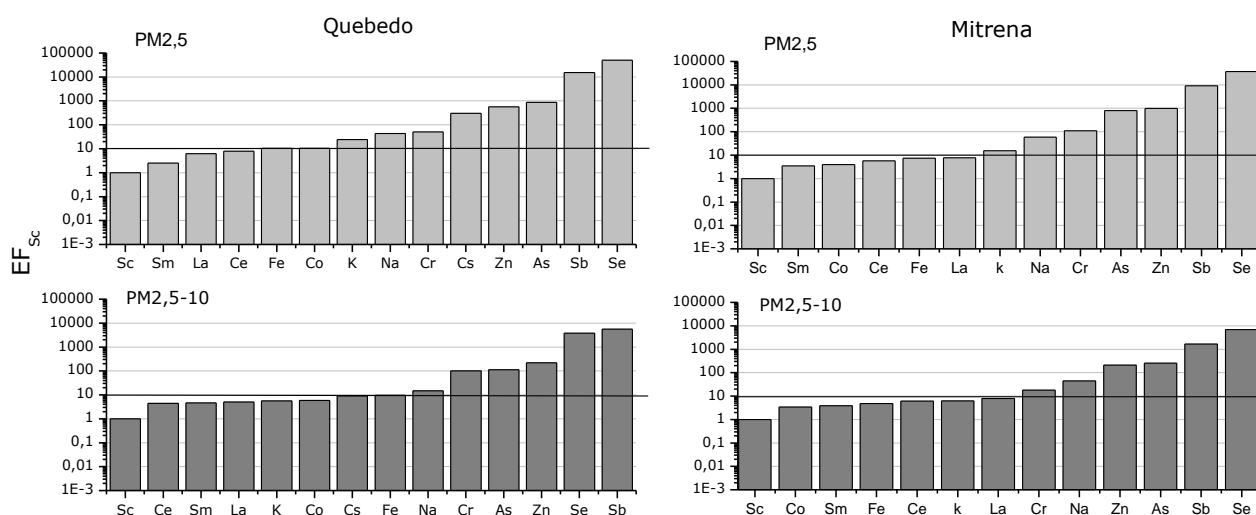


Figura 2.18 - Fatores de enriquecimento estimados para o Quebedo e Mitrena, usando Sc como elemento de referência e a composição do solo de Mason e Moore (1982).

A Figura 2.18 mostra que, em ambas as frações, os elementos Na, Cr, As, Sb, Se e Zn apresentam FE_{Sc} mais elevados, sugerindo que não têm origem mineral. Os elementos As, Sb, Se e Zn são normalmente associados à combustão do carvão, incineração e tráfego rodoviário, enquanto que o Na resulta essencialmente do sal marinho. O Cr foi também identificado por Farinha *et al.* (2009) como sendo emitido por uma fonte local da região de estudo, o que é expetável devido à existência da fábrica de aço e ferro próxima da região.

Os elementos Fe, La, Sm, Sc, Co e Ce apresentam FE_{Sc} inferiores a 10 para as frações PM2,5 e PM2,5-10, sugerindo a sua origem mineral e natural.

2.5 Conclusões

O trabalho de caracterização do material particulado na região de Setúbal permitiu verificar que:

- as concentrações de partículas apresentam uma tendência decrescente, provavelmente devido à implementação de tecnologias mais limpas nas indústrias, ao desenvolvimento de veículos menos poluentes e, nos últimos anos, ao cenário de crise financeira que implicou a diminuição da produção e o encerramento de algumas unidades na região de estudo;
- apesar da melhoria da qualidade do ar, as partículas continuam a não cumprir na íntegra as orientações da diretiva Europeia e da OMS, sendo necessária a adoção de ações importantes nos próximos anos;
- a análise elementar das partículas também revela uma tendência decrescente dos seus compostos químicos, exceto para o As e Ca, na fração fina, e Fe, na fração grosseira, o que reflete a eficiência do controlo das emissões provenientes de fontes estacionárias;
- O balanço iónico efetuado a partir dos iões solúveis em água (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) mostrou a existência de um défice de aniões, sobretudo nas amostras da Mitrena. Da análise mais pormenorizada aos aerossóis amostrados na Mitrena verificou-se a presença de concentrações consideráveis dos iões F^- , PO_4^{3-} e da trimetilamina, sobretudo na fração grosseira, no inverno e durante o período da noite, justificando a necessidade da realização de estudos mais pormenorizados de análise de compostos orgânicos;
- os elementos Na, Cr, As, Sb, Se e Zn apresentaram FE_{Sc} mais elevados, sugerindo que não têm origem mineral. Os elementos As, Sb, Se e Zn são normalmente associados à combustão do carvão, incineração e tráfego rodoviário, enquanto que o Na resulta essencialmente do sal marinho. O Cr poderá derivar da existência de uma fábrica de produção de aço e ferro localizada próxima da região;
- existem associações positivas entre os níveis de concentração de PM e as admissões hospitalares, relacionadas com as doenças respiratórias. Estimou-se que a percentagem de aumento de admissões hospitalares, por cada incremento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ nos valores de PM₁₀, é de 0,8% para idades superiores a 64 anos e de 1,6% para idades inferiores a 14 anos. No que respeita a PM_{2,5} um aumento de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ aumenta as admissões hospitalares entre 0,8 e 1,1% para idades superiores a 64 anos. Os resultados obtidos neste estudo indicam a necessidade de se adotarem estratégias de controlo de emissões.

Com o objetivo de atingir a meta ambiciosa proposta pela OMS e reduzir os níveis de PM₁₀ e PM_{2,5}, é fundamental a implementação de um conjunto de medidas, bem como a definição de meios de acompanhamento da sua eficácia, através de ações de monitorização. A identificação

da contribuição das emissões, em particular das fugitivas, é um dado de extrema importância a fim de apoiar o desenvolvimento dessas medidas de melhoria da qualidade do ar.

Capítulo III

3 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES EMISSORAS DE PARTÍCULAS

No capítulo II efetuou-se uma caracterização da qualidade do ar, que permitiu identificar algumas das fontes de PM com um contributo elevado para os níveis de concentração no ar ambiente na região de Setúbal. A identificação de fontes constitui uma informação relevante no âmbito da Diretiva da qualidade do ar, contribuindo para o planeamento de ações de mitigação (EEA, 2011).

Existem dois tipos principais de técnicas de identificação de fontes: 1) métodos baseados em modelos de dispersão, que simulam a emissão, formação, transporte e deposição do aerossol (Eldering e Cass, 1996; Visser *et al.*, 2001); e 2) os modelos no recetor, que se baseiam na análise dos níveis de poluentes medidos no recetor (Viana *et al.*, 2008; Belis *et al.*, 2013).

Este capítulo tem como objetivo aprofundar a caracterização das fontes emissoras na região de Setúbal, de forma a avaliar o seu impacto no ar ambiente, recorrendo a técnicas de modelação, nomeadamente à aplicação de modelos de recetor e de modelos de dispersão.

3.1 Identificação de fontes através de modelos no recetor

O princípio básico dos modelos no recetor é que as fontes dos poluentes atmosféricos podem ser identificadas e repartidas através da resolução da equação de conservação de massa (e.g. Friedlander, 1973 e Schauer *et al.*, 1996). Distinguem-se dos modelos de dispersão, pois baseiam-se na análise dos níveis de poluentes no recetor, sendo o seu objetivo estimar as fontes emissoras, a sua composição e a sua contribuição para os níveis de poluentes observados.

3.1.1 Tipos de modelos no recetor

Viana *et al.* (2008) e Belis *et al.* (2013) apresentam uma revisão do estado da arte relativa à utilização de modelos no recetor. Existem diferentes abordagens para estimar as contribuições das fontes de poluição através de modelos de recetor, a principal diferença relaciona-se com o grau de conhecimento requerido sobre a fonte de poluição. Os modelos mais comuns baseiam-se no Balanço Mássico Químico (BMQ) e nos modelos multivariáveis.

Nos modelos de BMQ assume-se que existe um conhecimento quantitativo da composição das emissões para todas as fontes relevantes. No entanto, este requisito é difícil de cumprir na totalidade.

Nos modelos multivariáveis não é necessário um conhecimento das fontes emissoras no que se refere à composição do efluente, nem das transformações químicas ocorrentes na atmosfera. Apesar disso, estes modelos não só determinam as contribuições de cada fonte, como também as caracterizam em termos de composição química, possibilitando também a deteção de fontes secundárias (Viana *et al.*, 2008).

Para identificar os diferentes grupos de fontes, os modelos no recetor utilizam apenas as correlações observadas entre os diversos constituintes de um número elevado de amostras, que caracterizam um dado meio recetor num intervalo de tempo significativo. Assentam no pressuposto de que a variabilidade detetada nas concentrações relativas dos constituintes das amostras deriva de variações na contribuição das fontes responsáveis pela poluição (Belis *et al.*, 2014).

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) e a Fatorização de Matriz Positiva, designada por PMF (do inglês *Positive Matrix Factorization*), permitem repartir as fontes com base em observações (correlações internas) no local do recetor.

O PCA é um método que se baseia na variabilidade das concentrações dos diferentes constituintes dos aerossóis e quando combinado com uma regressão multilinear permite calcular, quantitativamente e qualitativamente, as fontes que contribuem para os níveis registados (Thurston e Spengler, 1985).

De acordo com Belis *et al.* (2013) o PMF é a abordagem mais comum na modelação no recetor. Desde o desenvolvimento e reconhecimento da sua relevância pela US-EPA, na década de 80, a modelação com base no PMF tem vindo a ser cada vez mais aplicada, em particular em estudos com aerossóis atmosféricos. Os princípios básicos do PMF foram descritos em detalhe por Paatero e Tapper (1994) e Paatero (1997).

A abordagem PMF permite analisar uma grande quantidade de dados ambientais e reduzir o largo número de variáveis do conjunto de dados analíticos, para combinações de espécies designadas por perfis de fontes e contribuições de fontes (Equação 3.1).

$$X = GF + E \quad \text{Equação 3.1}$$

onde X é a concentração, G é a contribuição da fonte, F é o perfil da fonte e E é a parcela da concentração elementar medida, que não pode ser ajustada pelo modelo (Hopke *et*

al., 2003, 2006). Os perfis de fontes são identificados por comparação com perfis já conhecidos. As contribuições das fontes são usadas para determinar quanto é que cada fonte contribui para a concentração de determinada amostra. O PMF apresenta vantagens importantes relativamente a outras metodologias utilizadas, como por exemplo o PCA:

- pondera cada concentração com a sua incerteza, usando como informação de entrada não só uma base de dados de concentrações, mas também as incertezas associadas a cada concentração;
- possibilita a sua aplicação recorrendo a bases de dados com valores em falta, pois substitui os valores em falta pela média geométrica dos valores medidos, assumindo a sua incerteza como 4 vezes a média geométrica calculada;
- restringe a existência de contribuições negativas das fontes.

3.1.2 Aplicação do PMF

Atendendo às vantagens da modelação PMF, optou-se pela sua utilização para a identificação das fontes na região de Setúbal e para a estimativa da sua contribuição. A versão do modelo PMF utilizada foi a versão PMF 5.0 [URL19]. As análises de PMF foram aplicadas aos dados referentes às duas campanhas de amostragem de PM, inverno e verão de 2011, realizadas nas estações de Quebedo e da Mitrena. Usaram-se valores de concentração dos elementos de cada amostra e os respetivos valores de incerteza associados às concentrações. Os valores de concentração dos elementos, inferiores ao limite de deteção, foram substituídos por metade do limite de deteção e a incerteza associada foi estabelecida como 5/6 do limite de deteção, de acordo com a metodologia definida por Polissar *et al.* (2001).

A aplicação do PMF aos elementos químicos medidos no PM_{2,5} permitiu identificar 6 fatores: solo, mar, tráfego, aerossol secundário, queima de biomassa e Cr.

A Figura 3.1 apresenta a contribuição das diferentes fontes identificadas para a massa total de PM_{2,5}, nas estações de Quebedo e da Mitrena.

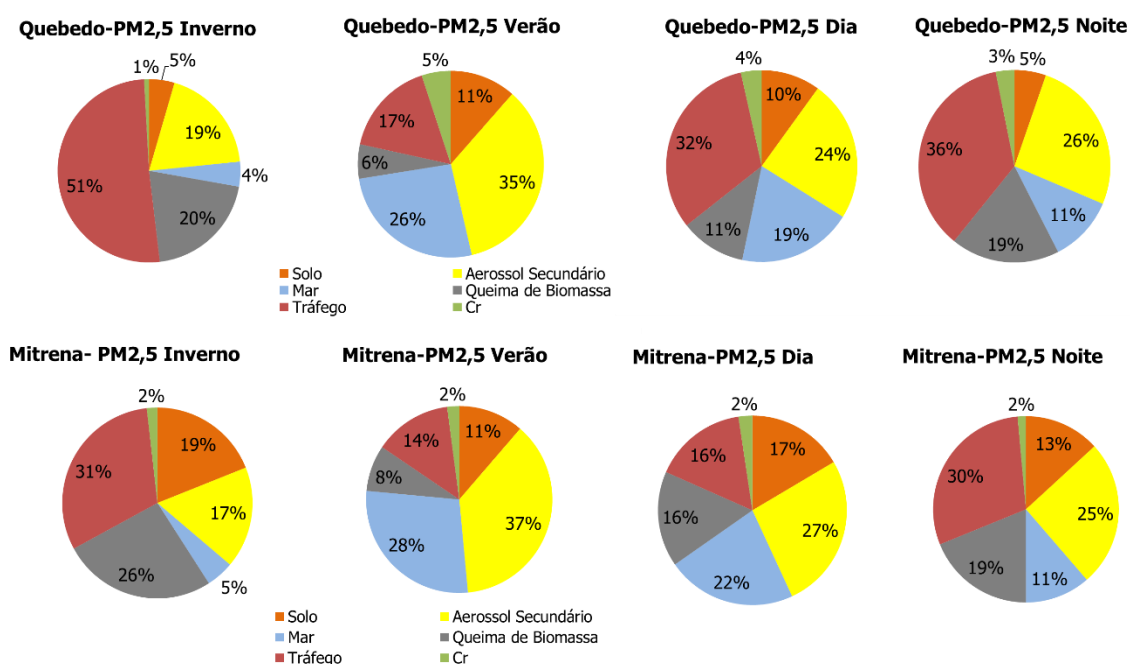


Figura 3.1 – Contribuição (em %) das diferentes fontes identificadas para a massa total de PM_{2,5} nas estações de Quebedo e Mitrena.

Em ambas as estações se verifica uma maior contribuição do tráfego e do aerossol secundário para a massa total de PM_{2,5}. Seguidamente, faz-se uma descrição mais detalhada de cada um dos fatores identificados:

- O Fator 1 encontra-se associado aos elementos provenientes do solo, como Sm, Ca, Sc e La. Este fator, relacionado com o aerossol mineral, contribuiu em média para 8% do total de massa do PM_{2,5} no Quebedo e 15% na Mitrena. A contribuição deste fator foi maior durante o dia, provavelmente devido aos processos de ressuspensão motivados pelo tráfego e a um aumento das atividades de manuseamento de materiais a granel.
- O Fator 2 é identificado pelos iões NH_4^+ e SO_4^{2-} e pelos elementos Co e Se. Este fator está associado ao aerossol secundário e contribuiu em média para 26% do total da massa do PM_{2,5}, tanto na estação de Quebedo como da Mitrena. Nos dois locais verificou-se um contributo desta fonte mais elevado no verão (ver também Figura 3.3), devido à forte radiação solar, que aumenta a temperatura e a formação de radicais OH, promovendo assim a formação de sulfatos secundários (Almeida *et al.*, 2009a). A contribuição do fator 2 durante o dia e noite foi semelhante.
- O Fator 3 diz respeito ao aerossol marinho, representado pelos iões Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- . Esta fonte contribuiu em média para 15% da massa de PM_{2,5} no Quebedo e 16% na Mitrena, não variando muito a sua contribuição em função do local de monitorização. A

contribuição desta fonte foi maior no verão, devido às brisas de mar mais intensas e aos ventos dominantes de S/SW registados nesta estação do ano (ver também Figura 3.3).

- O Fator 4, representado essencialmente pelos iões K^+ e Cl^- e pelo elemento As, refere-se à queima de biomassa e apresentou uma contribuição superior no inverno (ver também Figura 3.3), como seria de esperar, devido ao aumento da necessidade de aquecimento doméstico nesta estação do ano. Refira-se ainda as condições de pouca dispersão, e de inversão térmica, que se verificam com mais frequência nas estações frias, e que potenciam a ocorrência de episódios de poluição atmosférica (Pey *et al.*, 2010). Constata-se que esta fonte contribuiu em média para 15% da concentração total de PM_{2,5} no Quebedo e 17% na Mitrena.
- O Fator 5 corresponde ao tráfego automóvel, representado essencialmente por Sb, NO_3^- , As e Fe. O NO_3^- é proveniente das emissões pelo tubo de escape e os elementos As e Sb são resultantes da abrasão dos pneus e travões. O Fe poderá dever-se à ressuspensão do solo, dado que é um elemento associado ao aerossol mineral. O contributo do tráfego automóvel foi de 34% no Quebedo e de 24% na Mitrena. A contribuição deste fator foi maior no inverno em ambos os locais, devido essencialmente ao facto das concentrações de NO_3^- serem superiores nos meses mais frios (ver também Figura 3.3). A principal causa de variação da concentração de nitrato ao longo do ano deve-se à alteração do equilíbrio da reação $NH_4NO_3 (s) \leftrightarrow HNO_3 (g) + NH_3 (g)$, para a fase sólida nos meses mais frios e para a fase gasosa nos meses mais quentes. A ocorrência de HNO_3 gasoso é superior nas estações quentes, devido ao aumento da atividade fotoquímica verificada nessa altura do ano. Adicionalmente, o facto do NH_4NO_3 ser extremamente volátil, faz com que, em condições de temperatura elevada e humidade relativa reduzida, o composto não seja termodinamicamente estável, regenerando-se os seus precursores.
- O Fator 6 refere-se ao elemento Cr. A forma natural de ocorrência do crómio é a trivalente (Cr(III)) e pode encontrar-se naturalmente na crosta terrestre em rochas, solos, ar e água. Outros compostos de crómio hexavalente (Cr(VI)) são libertados para a atmosfera, principalmente por fontes antropogénicas como a queima de combustíveis para produção de calor e eletricidade, produção de cimento e produção de aço e ligas metálicas na indústria (Pacyna *et al.*, 2007). Cesari *et al.* (2014) observaram que as maiores contribuições do Cr eram provenientes das áreas industriais. A contribuição de Cr foi, em média, 3% no Quebedo e 2% na Mitrena.

A Figura 3.2 apresenta os resultados da aplicação do PMF aos elementos químicos medidos no PM10, para as estações do Quebedo e da Mitrena.

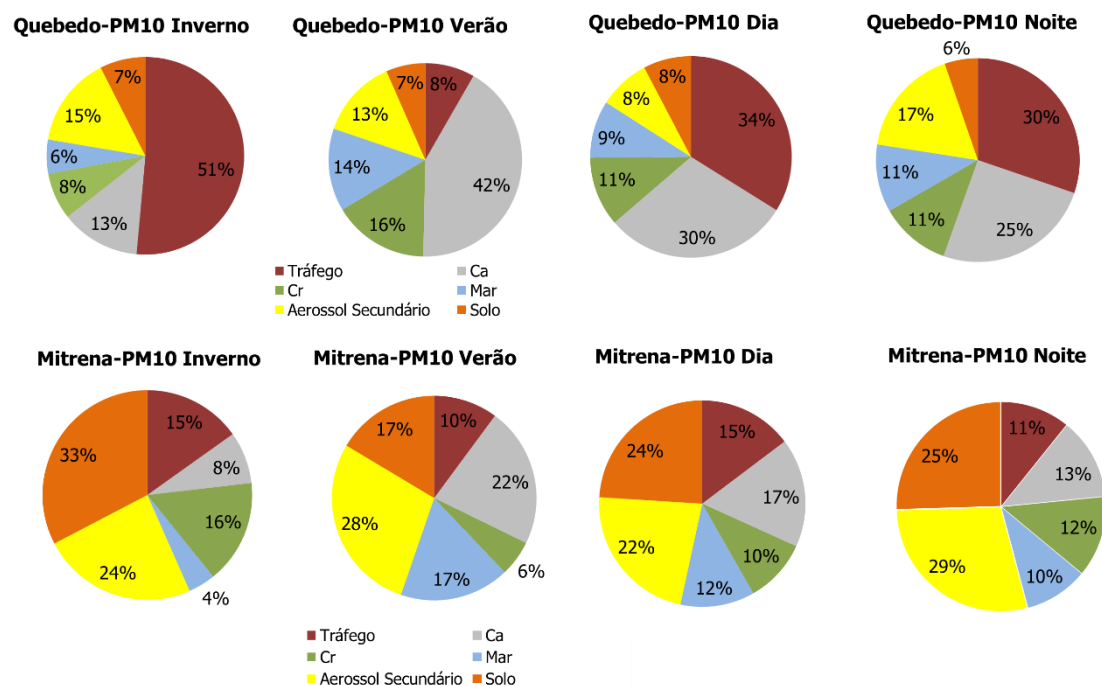


Figura 3.2 – Contribuição (em %) das diferentes fontes identificadas para a massa total de PM10 nas estações de Quebedo e Mitrena.

Também foi possível identificar 6 fatores principais (tráfego, Cr, aerossol secundário, Ca, mar e solo). A caracterização dos contributos dos diferentes fatores descreve-se seguidamente:

- O Fator 1 diz respeito ao tráfego automóvel, representado essencialmente através do Sb, Fe, As, NO_3^- e Zn. Estas espécies são tipicamente resultantes de emissões do tubo de escape dos veículos automóveis e provenientes da abrasão de pneus e travões. O contributo do tráfego automóvel para a massa total de PM10 na estação de Quebedo foi de 32%. Na Mitrena a contribuição deste fator foi mais reduzida (13%).
- O Fator 2 está associado ao catião Ca^{2+} . As principais fontes de Ca^{2+} são a indústria transformadora, como pedreiras, cimenteiras e mineração de minerais e a combustão residencial. Na região de Setúbal existe uma elevada probabilidade do Ca^{2+} estar relacionado com a cimenteira, devido à sua localização nas proximidades da cidade e à direção dominante do vento [URL20]. O Ca^{2+} também poderá resultar da ressuspensão de poeiras provenientes do tráfego e de trabalhos de construção (Chow *et al.*, 2004). A sua contribuição para a massa total de PM10 foi de 27% no Quebedo e de 15% na estação da Mitrena.

- O Fator 3 é representado pelo elemento Cr e contribuiu para 11% da massa total de PM10 em ambas as estações.
- O Fator 4 representa o aerossol marinho e está correlacionado com os iões Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} . Esta fonte contribuiu, em média, para 10% e 11% da massa total de PM10 medida no Quebedo e Mitrena, respetivamente.
- O Fator 5 é identificado pelo Se e pelos iões NH_4^+ e SO_4^{2-} . Este fator está associado ao aerossol secundário e contribuiu, em média, para 13% da massa total de PM10 na estação de Quebedo e 26% na Mitrena.
- O Fator 6, relacionado com elementos provenientes do solo, como Sc, Sm, La, Ca^{2+} , Zn e As contribuiu, em média, para 7% do total da massa de PM10 na estação de Quebedo e para 25% na Mitrena. A contribuição deste factor foi especialmente relevante na Mitrena, devendo-se à ressuspensão de poeiras causadas pelo vento e tráfego de veículos pesados e às emissões fugitivas.

Na Figura 3.3 apresenta-se a contribuição dos diferentes fatores para os valores de PM2,5 e PM10 em ambos os locais de amostragem.

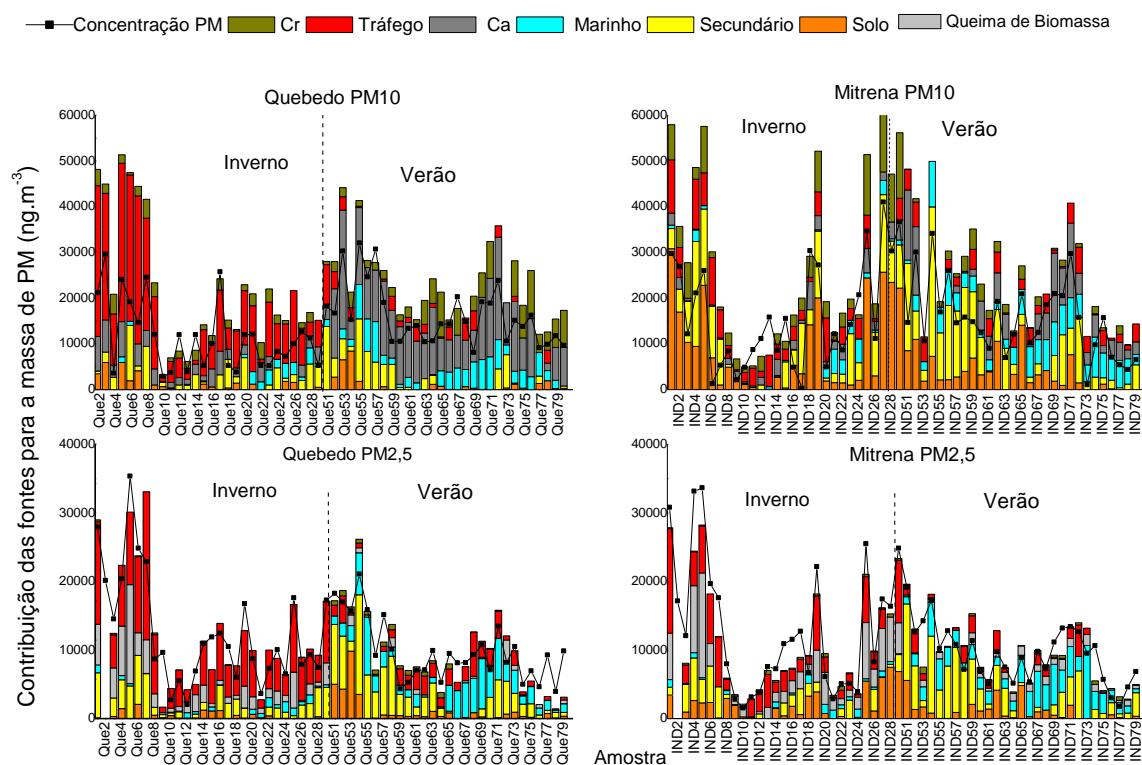


Figura 3.3 – Contribuição dos fatores para a massa total de PM10 e PM2,5 no Quebedo e na Mitrena.

A Figura 3.4 apresenta resumidamente a contribuição dos 6 fatores identificados para a massa total de PM_{2,5} e de PM₁₀ e a sua análise permite concluir que:

- na estação industrial da Mitrena o aerossol secundário representa a principal fonte para ambas as frações;
- a principal fonte emissora no Quebedo é o tráfego automóvel;
- a queima de biomassa apenas foi identificada para a fração fina do aerossol;
- a contribuição do solo para os níveis medidos na estação industrial da Mitrena é maior do que na estação urbana do Quebedo;
- a contribuição da fonte associada à emissão de Ca²⁺, no PM₁₀, é superior no Quebedo.

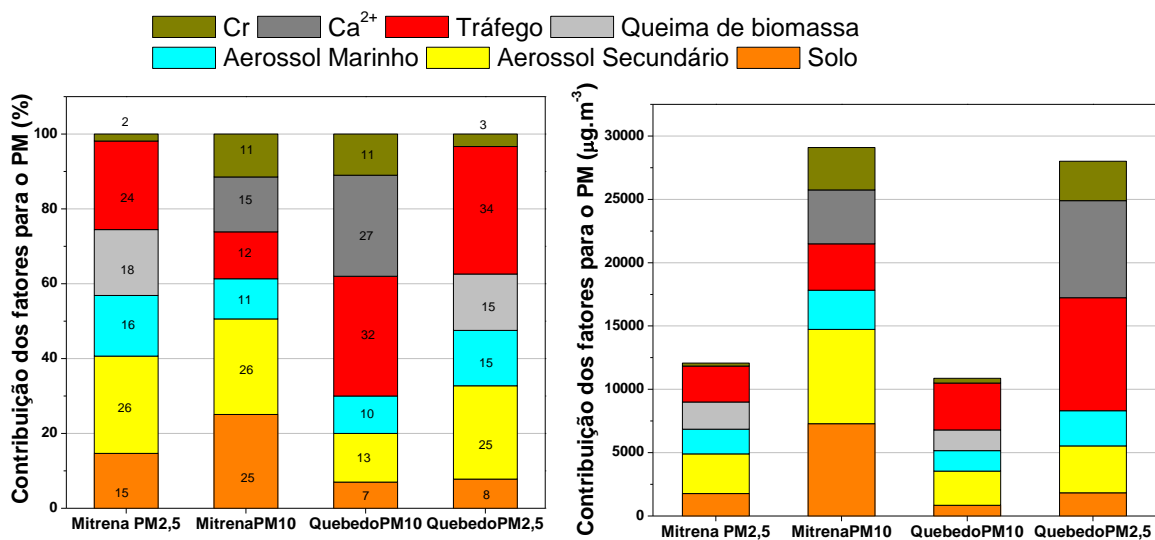


Figura 3.4 – Contribuição média, em termos relativos (%) e absolutos ($\mu\text{g.m}^{-3}$), dos fatores para o PM_{2,5} e PM₁₀, no Quebedo e na Mitrena.

3.2 Identificação de fontes através de modelos de dispersão

As consequências das partículas na saúde humana têm induzido a comunidade científica a estudar a poluição do ar e a desenvolver modelos para prever a trajetória dos poluentes (Russell, 1988).

A modelação da qualidade do ar desempenha um papel essencial na sua avaliação, permitindo a estimativa dos níveis de poluentes resultantes de emissões para a atmosfera, tendo em consideração o comportamento do escoamento atmosférico e, dependendo da complexidade do modelo, a transformação química entre os compostos no ar ambiente. Os modelos possibilitam uma melhor compreensão da fenomenologia da poluição atmosférica, através da identificação de causas e de processos que determinam

a qualidade do ar (ETC/ACM, 2013). Os modelos de qualidade do ar permitem não só estabelecer uma relação causa-efeito entre as emissões dos poluentes e os níveis de concentração na atmosfera, como também avaliar, *a priori*, e com custos relativamente reduzidos, o efeito sobre o ambiente da aplicação de tecnologias de controlo de emissão, ou da introdução de alterações processuais. A utilização destes modelos assume especial destaque nos processos de avaliação e gestão da qualidade do ar, permitindo simular o efeito de medidas de melhoria contempladas em planos de ação a curto e médio prazo (EEA, 2011). Refira-se ainda a possibilidade de fornecerem informação sobre a distribuição espacial e temporal de concentração de poluentes no ar ambiente, em particular em áreas não cobertas pelas redes de monitorização, bem como a possibilidade de preverem valores de qualidade do ar resultantes não só de alterações de emissões mas também de mudanças meteorológicas.

A aplicação de modelos de qualidade do ar é cada vez mais relevante e tem vindo a ser incentivada no âmbito da Diretiva da qualidade do ar 2008/50/CE, que estabelece a possibilidade do uso de modelos, como ferramentas de avaliação, em função de limiares de valores de concentração. Os modelos podem ser usados: (i) como suplemento às redes de monitorização da qualidade do ar (medições fixas) se o limiar de avaliação superior, fixado para determinado poluente, for ultrapassado; ii) combinados com as medições fixas quando o nível de poluentes for inferior ao limite de avaliação superior fixado, ou; iii) em alternativa às medições fixas quando o nível de poluente for inferior ao limiar de avaliação inferior fixado para determinado poluente.

Duas limitações dos modelos de qualidade do ar, que devem ser consideradas, são: i) o tipo de dados necessários, que por vezes é de difícil obtenção, particularmente os dados de emissão; e ii) o grau de incerteza associado, que exige um exercício prévio de validação.

A modelação computacional da dispersão de poeiras provenientes de áreas portuárias poderá permitir a identificação de áreas potenciais de perigo, envolventes à fonte, sob o ponto de vista da saúde e da segurança.

3.2.1 Tipos de modelos de dispersão

Existem diferentes tipos de modelos de dispersão disponíveis e a sua seleção está dependente do objetivo da sua aplicação e das características meteorológicas e orográficas da zona a analisar. A escolha da ferramenta apropriada é um dos elementos

chave no estudo de modelação de dispersão e deve ter em consideração a escala e complexidade dos processos a simular.

Os modelos são normalmente classificados em relação à escala dos processos e fenómenos atmosféricos que simulam, como: i) modelo de escala local para áreas nas centenas de metros; ii) modelo de meso-escala, que representa processos na ordem das centenas de quilómetros; iii) modelo regional, que compreende uma área de 100-1000 km; e por último iv) modelo à escala continental, para áreas compreendidas entre 1000-10000 km (Watson *et al.*, 1997).

Historicamente, os modelos mais usados para a avaliação da qualidade do ar envolveram abordagens Gaussianas ou consistiram em modelos de caixa. Os modelos de caixa são muito simples e baseiam-se na conservação da massa. Embora útil, este tipo de modelo tem limitações ao assumir que o poluente é homogéneo ao longo do escoamento atmosférico, sendo utilizado para estimar concentrações médias de poluentes (US-EPA, 1995b).

Os modelos Gaussianos são os modelos matemáticos mais comumente utilizados. Baseiam-se numa distribuição Gaussiana da pluma nas direções horizontais e vertical, sob condições de estado estacionário (Holmes e Morawska, 2006). A dimensão da pluma é determinada pelos coeficientes de dispersão, definidos em função da estabilidade da atmosfera. A Figura 3.5 ilustra a mais simples e comum pluma de um modelo de dispersão do tipo Gaussiano.

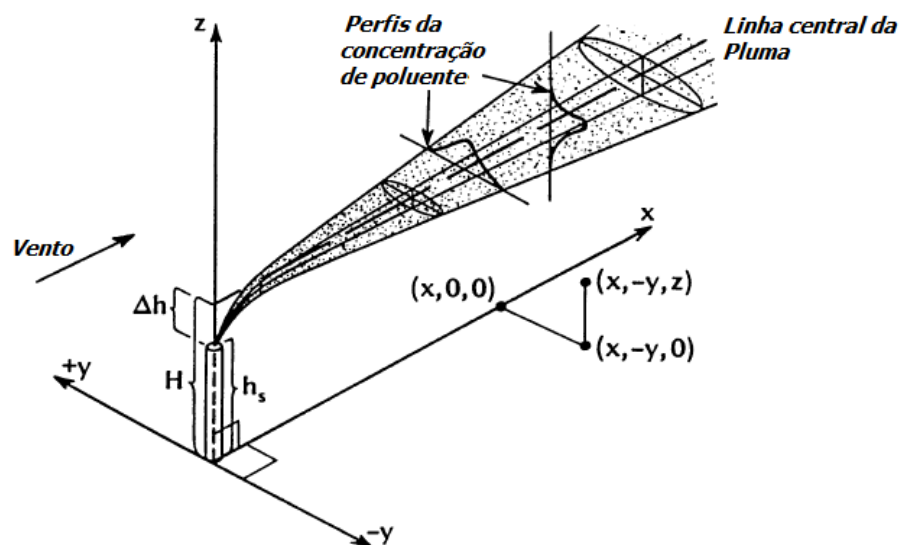


Figura 3.5 - Pluma típica de uma fonte pontual elevada, onde Δh =altura de sobre-elevação da pluma, h_s =altura da chaminé.

Os modelos de pluma Gaussiana são geralmente aplicados quando: i) os poluentes são quimicamente inertes; ii) o terreno não é íngreme nem complexo; iii) se considera que a atmosfera é uniforme em todo o domínio de modelação. Algumas outras condicionantes dos modelos Gaussianos estão relacionadas com o facto de não terem sido desenhados para simular a dispersão em condições de vento fraco ou em locais muito próximos da fonte, havendo tendência para produzirem resultados superiores aos valores medidos (*e.g.* Benson, 1984; Sokhi *et al.*, 1998).

Outro tipo de modelos são os Lagrangeanos, que se baseiam no pressuposto de que as partículas poluentes se movimentam ao longo de trajetórias determinadas pelo campo do vento e pelos efeitos da turbulência. A distribuição final de numerosas partículas é usada para estimar campos de concentração. Estes modelos funcionam bem, quer em condições homogéneas e estacionárias sobre um terreno plano (Oettl, 2001; Raza *et al.*, 2001; Venkatesan *et al.*, 2002; Tsuang, 2003), quer em condições não homogéneas e de terreno complexo (Du, 2001; Hurley *et al.*, 2003; Jung *et al.*, 2003). São excepcionalmente eficientes perto da fonte, onde os cálculos requerem uma resolução muito fina para lidar com grandes gradientes.

Nos modelos de abordagem Euleriana o domínio de simulação é dividido em quadrados ou volumes (tridimensionais), células de uma grelha de cálculo, sendo por vezes denominados “modelos em grelha”. As simulações de mesoescala, incluindo transformações químicas, são normalmente feitas usando modelos Eulerianos (Srivastava e Rao, 2011).

Existem vários modelos de dispersão que calculam as concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5}. A Tabela 3.1 lista alguns dos modelos usados para simular PM.

Tabela 3.1 - Lista de modelos usados para simular PM.

Tipo de modelo	Nome do modelo
Modelo de caixa	AURORA, CPB, PBM
Modelo Gaussiano	CALINE4, CALPUFF, AEROPOL, AERMOD, FDM, SCREEN3, ISC3, CAR-FMI, UK-ADMS
Modelo Euleriano	TAPM, GRAL, ARIA regional
Modelo Lagrangeano	TAPM, GRAL, ARIA regional

Exemplos de autores que usaram os modelos incluídos na Tabela 3.1 são: Mensink *et al.* (2003), que utilizou o modelo de caixa AURORA; Vesovic *et al.* (2001) e Triverdi *et al.* (2008), que usaram o modelo Gaussiano FDM; Elbir (2003) e Holnicki *et al.* (2016), que aplicaram o modelo Gaussiano CALPUFF; Jaiprakash *et al.* (2010), que usaram o modelo

Gaussinao AERMOD; Oettl (2003) e Oettl *et al.* (2005), que aplicaram o modelo GRAL; Silibello *et al.* (2008), que usaram o modelo ARIA regional também conhecido por ARIA FARM; Huertas *et al.* (2012), que aplicaram os modelos AEROMOD e ISC3; e Chakraborty *et al.* (2002), que referenciaram a aplicação do modelo FDM.

Também existem os modelos computacionais de dinâmica de fluidos, designados por CFD (do inglês *Computacional Fluid Dynamics*), que fornecem previsões quantitativas dos fenómenos locais de escoamento de fluidos (Holmes e Morawska, 2006). Toraño *et al.* (2009) apresentam um exemplo de aplicação de um modelo CFD a uma situação envolvendo pilhas de armazenamento de materiais sólidos.

3.2.2 O modelo TAPM

O modelo TAPM (*The Air Pollution Model*) foi utilizado no presente trabalho para estimar os impactos na qualidade do ar das fontes emissoras de PM na região de Setúbal. É um modelo matemático, Euleriano, de mesoescala, que simula a dispersão tridimensional (3D) de compostos no ar ambiente (Hurley *et al.*, 2005), incluindo os processos físico-químicos associados à produção, transporte, dispersão e deposição de poluentes atmosféricos, reativos e inertes. Tem ainda como opção a resolução das equações de acordo com a aproximação Lagrangeana, sendo possível considerar o efeito dos edifícios no escoamento e na dispersão. Hurley *et al.* (2005) descrevem em detalhe as equações do modelo, as parametrizações e os métodos numéricos.

A Figura 3.6 apresenta a estrutura base do modelo TAPM, que assenta em dois módulos principais: o módulo meteorológico e o módulo de poluição atmosférica.

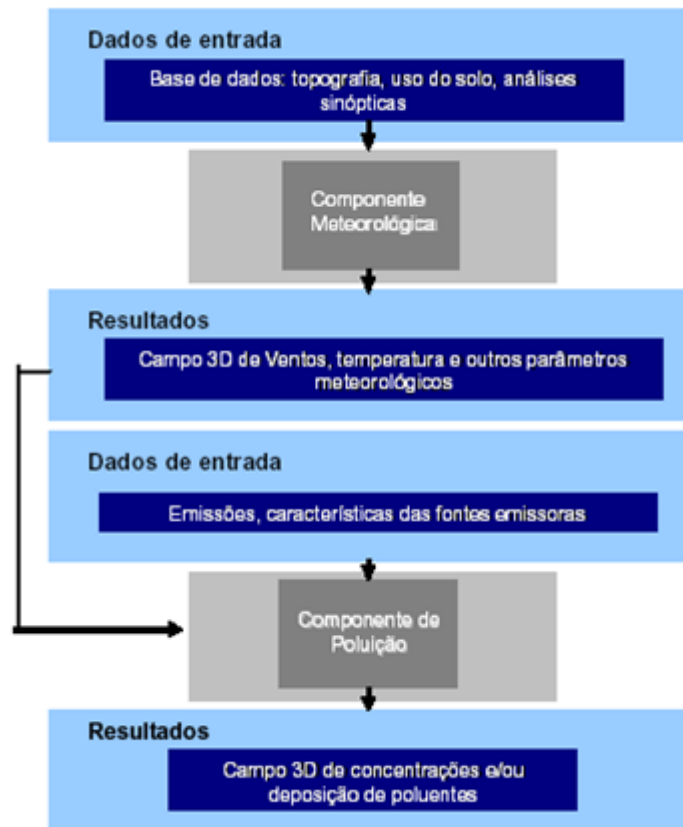


Figura 3.6 - Estrutura de funcionamento do Modelo TAPM (adaptação de Ribeiro, 2005).

A componente meteorológica estima os parâmetros meteorológicos, fundamentais para o módulo de poluição atmosférica. Recorrendo a resultados de simulações meteorológicas provenientes de modelos de grande escala (análise sinóticas) e utilizando ainda bases de dados globais de topografia e de uso do solo, resolve as principais equações da dinâmica de fluidos.

A componente da poluição atmosférica calcula a concentração e deposição dos poluentes. Considera fontes emissoras antropogénicas e biogénicas, pontuais, em linha (móveis) e em área/volume. Possui um módulo específico para o cálculo da sobre-elevação das emissões provenientes de fontes pontuais de elevada potência, considerando o lançamento das emissões deste tipo de fonte no nível vertical adequado. Permite ainda integrar as emissões estimadas para uma grelha de simulação (emissões em grelha).

Inclui reações gasosas fotoquímicas baseadas num mecanismo semi-empírico, designado por "*Generic Reaction Set*" (GRS) (Azzi *et al.*, 1992), com uma modificação para o peróxido de hidrogénio (Venkatram *et al.*, 1997). Também envolve reações na fase aquosa do dióxido de enxofre e das partículas (Seinfeld e Pandis, 1998). Através da aplicação do GRS, estimam-se as reações químicas, considerando 10 reações para 13

espécies, nomeadamente: *smog* reativo (Rsmog), mistura de radicais, peróxido de hidrogénio, óxido de azoto (NO), dióxido de azoto (NO₂), ozono (O₃), dióxido de enxofre (SO₂), carbono orgânico não gasosos estável, produtos gasosos estáveis de azoto (SGN), produtos não-gasosos estáveis de azoto (SNGN), produtos não-gasosos estáveis do enxofre (SNGS), partículas totais (PM) e partículas finas (FPM) que incluem as concentrações de partículas secundárias de carbono orgânico não gasoso (SNGOC).

No modo particulado a concentração do poluente é calculada para 4 granulometrias de partículas: PM_{2,5}, PM₁₀, PM₂₀ e PM₃₀.

Este modelo foi selecionado, na sua versão TAPM v4, devido à sua fácil utilização, possibilidade de simular períodos longos, rapidez, capacidade para simular circulações atmosféricas de mesoescala, tais como brisas, e capacidade para realizar *nestings* no que se refere à componente meteorológica.

3.2.3 Inventário das fontes e emissões de partículas

A contribuição das poeiras nos inventários de emissão de PM é frequentemente subestimada, devido ao facto dos fatores de emissão se basearem num número não significativo de testes. Existem várias fontes bibliográficas de fatores de emissão, tais como: (i) EMEP/CORINAIR - *Emission Inventory*, adotado pela Agência Europeia do Ambiente, (ii) AP-42 da Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos da América (US-EPA), ou, (iii) a nível nacional, o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas (INERPA).

De forma a obter uma perceção *a priori* das principais fontes de emissão no concelho de Setúbal, recorreu-se ao inventário nacional de emissões (APA, 2011), relativo ao ano de 2009, pois eram os dados disponíveis aquando a realização deste estudo. Este inventário contém informação detalhada, por município e setor de atividade, de acordo com a nomenclatura SNAP (do inglês, *Selected Nomenclature for Sources of Air Pollution*) proveniente da metodologia CORINAIR/EMEP, conforme representado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Setores de atividade SNAP.

SNAP	Caracterização
SNAP 1	Produção de energia
SNAP 2	Combustão comercial e residencial
SNAP 3	Combustão industrial
SNAP 4	Processos de produção
SNAP 5	Extração e distribuição de combustíveis fósseis e energia geotérmica
SNAP 6	Uso de solventes e outros produtos
SNAP 7	Transportes rodoviários
SNAP 8	Outras fontes móveis
SNAP 9	Tratamento e eliminação de resíduos
SNAP10	Agricultura e pecuária
SNAP 11	Fontes naturais

A Figura 3.7 mostra a distribuição percentual das emissões de PM₁₀, por setor de atividade, no concelho de Setúbal.

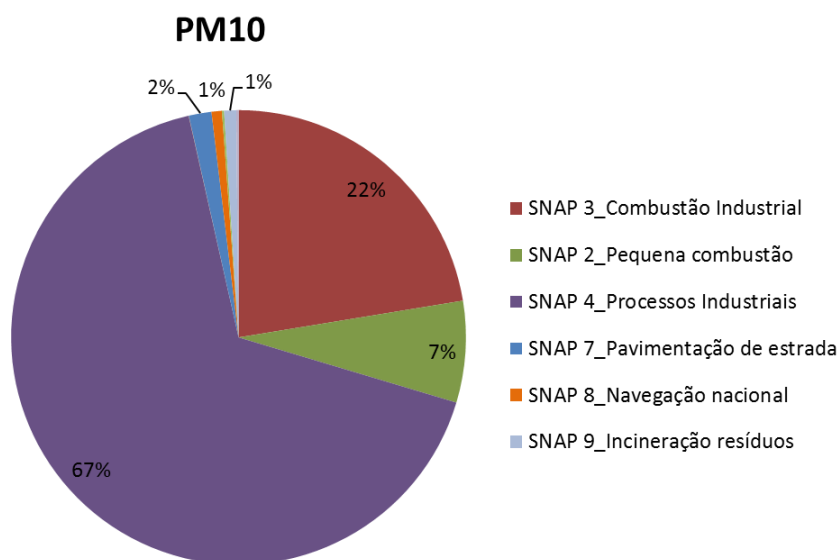


Figura 3.7 – Distribuição percentual das emissões de PM₁₀ por atividade, em Setúbal, para o ano de 2009.

Verifica-se que a maior contribuição (67%) para as emissões de PM₁₀, no município de Setúbal, provém de fontes associadas a processos industriais, setor correspondente à SNAP 4, seguida da combustão industrial (SNAP 3) (22%), pequena combustão (SNAP 2)

(7%), emissões resultantes da pavimentação de estradas (SNAP 7) (2%), navegação de navios nacionais (SNAP 8) (1%) e incineração de resíduos (SNAP 9) (1%).

Os dados de emissão constituem informação fundamental para a aplicação de modelos de qualidade do ar, nomeadamente do TAPM, tendo a informação sido compilada e trabalhada de acordo com o tipo de fontes consideradas pelo modelo: em grelha, pontuais e móveis. Devido à sua potencial relevância, incluíram-se também as emissões fugitivas.

3.2.3.1 Emissões fontes pontuais

Atendendo a que os processos industriais e a combustão industrial foram as categorias que mais contribuíram para as emissões de PM₁₀, a sua inventariação pormenorizada, bem como a sua caracterização como fonte pontual, é fundamental. As principais indústrias da região, que contribuem para a emissão de partículas, apresentam-se na Figura 3.8.



Figura 3.8 – Localização das principais indústrias no complexo industrial de Setúbal, zona da Mitrena.

As principais empresas identificadas estão associadas aos seguintes setores de atividade:

- A - Produção de leveduras para panificação;
- B - ETAR - tratamento de águas residuais da área de Setúbal;
- C - Matadouro;
- D - Central termoelétrica a fuelóleo de Setúbal;

- E - Comércio de produtos químicos, petroquímicos e metais para indústria e fabrico de alguns produtos químicos;
- F - Produtora de adubos compostos;
- G - Empresa produtora de adubos fosfatados e de outros produtos para a agricultura;
- H - Centro de Tratamento de Resíduos Industriais;
- I - Fábrica de produção de pasta e papel, onde se enquadra a central de cogeração em ciclo combinado SPCG (J) e a Sociedade Portuguesa de Cogeração Eléctrica SPCE (K);
- L – Empresa de reciclagem e valorização de resíduos;
- M – Empresa de tratamento de resíduos;
- N – Comercialização de adubos;
- O - Parque de armazenamento de produtos petrolíferos com capacidade para 83500 m³;
- P - Empresa de manutenção e reparação naval sediada em Setúbal, estaleiros da Mitrena desde o ano de 2000;
- Q - Empresa de comércio grosseiro de minérios e de metais.

Com a colaboração de algumas empresas, da CCDR-LVT e da APA, foi possível obter dados representativos do setor industrial na zona industrial da Mitrena (complexo industrial de Setúbal). As emissões atmosféricas provenientes das fontes pontuais, das empresas para as quais foi possível obter os relatórios de autocontrolo e identificar parâmetros de escoamento e características geométricas das chaminés, encontram-se resumidas na Tabela 3.3. A maioria dos valores apresentados refere-se ao ano 2011.

Tabela 3.3 - Caracterização das fontes pontuais e apresentação das suas emissões.

Indústria	Referência	Chaminé		Parâmetro de Escoamento		Emissões
		Altura (m)	Diâmetro (m)	Temperatura (K)	Velocidade (m.s ⁻¹)	PM10 (g.s ⁻¹)
Tratamento de Resíduos	ACFF1	10,0	0,20	300,1	17,5	0,002
	ACFF2	10,0	0,16	304,8	12	0,002
	ACFF3	10,0	0,12	314,5	4,9	0,001
	ACFF4	10,0	0,12	301,9	10,4	0,001
Centro de tratamento de resíduos industriais	CITFF1	6,5	0,62	294,2	21,2	0,075
Central termoelétrica	EDPFF1	201,0	4,90	412,2	19,8	15,649
	EDPFF2	201,0	4,90	427,2	19,7	5,657
	EDPFF3	45,0	1,20	436,1	4,8	0,722
	EDPFF4	45,0	1,20	435,4	4,2	0,694
Leveduras	LAFF1	22,0	0,62	357,2	4,2	0,001
	LAFF2	25,0	0,95	306,2	16,2	0,019
Fábrica de produção de pasta e papel	PORTFF1	60,0	1,40	461,3	10,7	0,944
	PORTFF2	105,0	2,72	444,0	29,9	3,056
	PORTFF3	105,0	2,72	429,2	13,8	5,556
	PORTFF4	62,5	1,40	357,8	8,9	5,000
	PORTFF5	70,3	1,70	426,2	17	0,225
	PORTFF6	80,0	2,60	439,1	11,4	0,119
	PORTFF7	31,2	1,12	323,2	17,3	0,161
	PORTFF8	30,0	1,00	487,0	13,3	0,142
	PORTFF9	29,8	0,68	509,2	7,1	0,008
Cogeração elétrica	PSCEFF1	36,0	1,40	572,1	17,1	4,722
	PSCEFF2	36,0	1,60	464,2	12	1,167
Adubos fosfatados e outros produtos para a agricultura	SAFF1	17,5	0,60	302,1	9,2	0,010
	SAFF2	14,0	0,39	302,1	12,3	0,024
	SAFF3	14,0	0,36	298,4	8,4	0,002
	SAFF4	14,0	0,44	298,8	11,0	0,006
	SAFF5	12,0	0,37	302,1	11,6	0,005
	SAFF6	11,7	0,35	475,0	4,6	0,001
	SAFF7	14,0	0,57	302,1	6,0	0,006
	SAFF8	14,0	0,61	339,0	7,3	0,147
	SAFF9	14,0	0,55	345,9	5,6	0,004
	SAFF10	13,2	0,38	298,0	6,7	0,003
	SAFF11	12,0	0,38	295,0	13,8	0,004
	SAFF12	11,5	0,38	294,0	12,5	0,004
	SAFF13	14,0	0,31	291,5	10,0	0,003
	SAFF14	15,0	0,32	491,4	3,3	0,001
	SAFF15	15,0	0,38	312,1	5,3	0,002
Produtos químicos, petroquímicos e metais	SQFF1	13,0	0,15	357,4	6,7	0,001
	SQFF2	13,0	0,60	344,7	5,5	0,111
Produtora de adubos compostos	SCFF1	20,6	0,60	338,2	21,6	0,050
	SCFF2	20,7	0,38	501,9	9,5	0,004
	SCFF3	20,7	0,38	458,2	4,8	0,023
	SCFF4	70,0	1,95	333,2	13,4	0,472
	SCFF5	28,0	1,71	320,5	16,9	0,136
	SCFF6	40,0	1,71	318,5	12,8	0,069
	SCFF7	22,0	1,80	300,4	11,8	0,189
Cogeração de ciclo combinado	SPCGFF1	62,2	3,78	402,9	9,7	0,333
	SPCGFF2	62,2	3,78	399,5	9,0	0,361

A Figura 3.9 ilustra a informação da Tabela 3.1, apresentando a distribuição do caudal mássico de PM10 de cada fonte pontual, das várias indústrias consideradas.

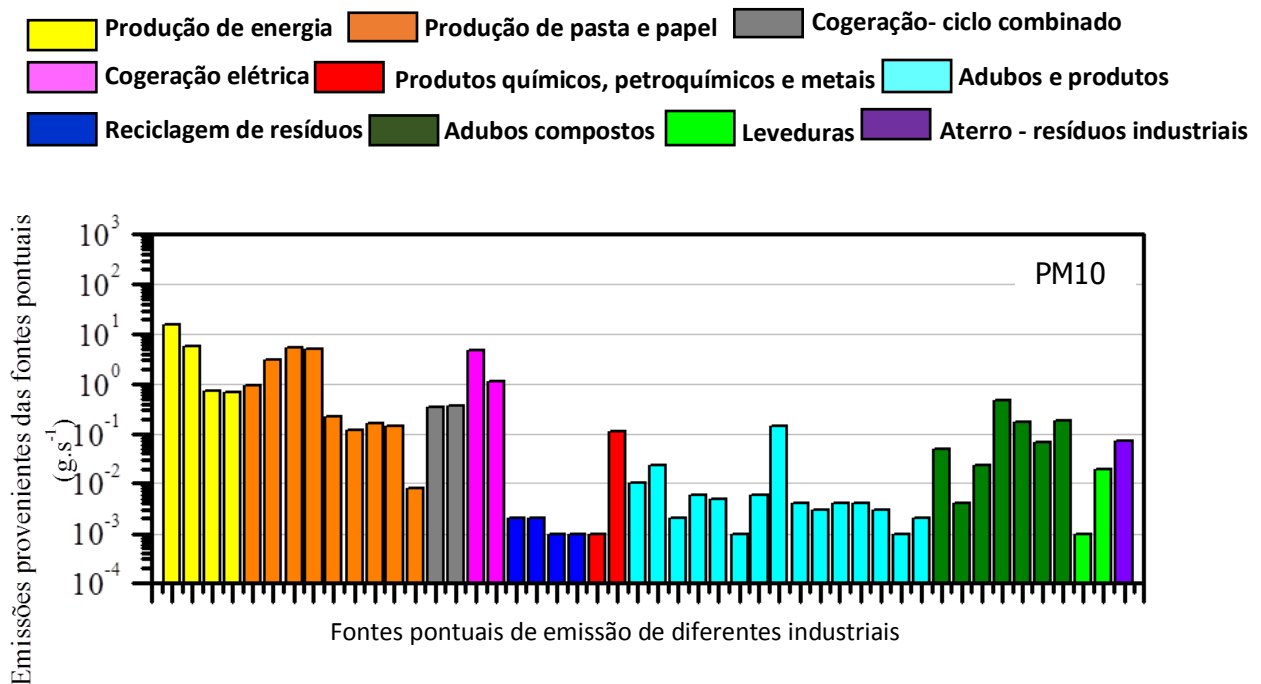


Figura 3.9 - Emissões (g.s⁻¹) provenientes das fontes pontuais consideradas.

3.2.3.2 Emissões fontes móveis

A estimativa das emissões móveis, provenientes do tráfego automóvel na região industrial da Mitrena, foi efetuada recorrendo-se à realização de 2 campanhas de contagem diferenciada de veículos que circulavam na zona. Distinguiram-se os seguintes tipos de veículos: autocarros, veículos pesados de mercadorias, veículos ligeiros e motos.

Na primeira campanha, devido a dificuldades de índole logística, optou-se por caracterizar o tráfego rodoviário ao longo de um dia de semana e de um dia de fim de semana, entre as 6 da manhã e a 1 da manhã do dia seguinte. No dia 3 (domingo) e 4 (2ª feira) de fevereiro 2013, três pessoas contaram os veículos que entraram e saíram da Mitrena pela estrada N10. Esta contagem foi efetuada no posto A, representado na Figura 3.10.



Figura 3.10 - Localização dos postos de contagem na Mitrena.

A Figura 3.11 apresenta o número de veículos contados no domingo e na 2ª feira. Verificou-se que no domingo, dia 03/02/2013, os veículos ligeiros circularam em maior número, observando-se três picos. O primeiro ocorreu às 07:00, que correspondeu à hora de entrada dos funcionários nas indústrias, o segundo sucedeu entre as 15:00 e as 16:00, quando se deu a mudança de turnos. A afluência de veículos voltou a aumentar por volta das 23:00, que correspondeu novamente à troca de turno. Constata-se também que o número de veículos pesados que circularam durante todo o dia foi muito menor do que o número de ligeiros (36 versus 2639). Quanto ao número de motas e autocarros, contaram-se um total de 66 e 17, respetivamente.

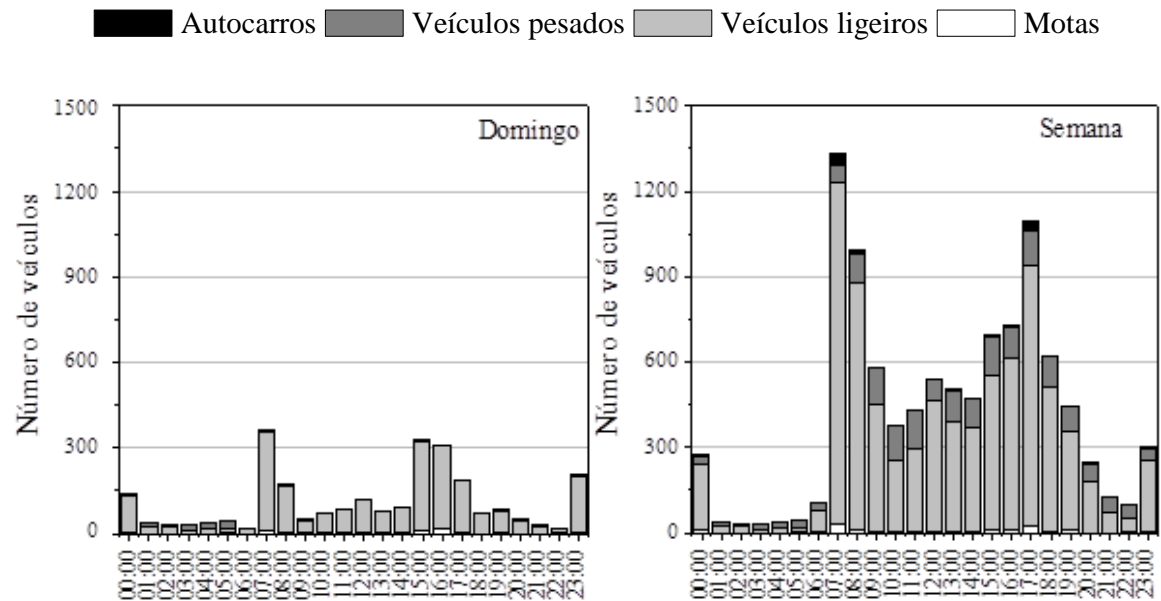


Figura 3.11 - Número de veículos contados no dia 3 de fevereiro (Domingo) e no dia 4 de fevereiro (2ª feira).

No dia 04/02/2013 (2ª feira), observou-se uma afluência de mais de 2000 veículos ligeiros entre as 07:00 e as 09:00. Por volta das 17:00 verificou-se um outro pico de veículos, nesta ordem de grandeza. O pico para as motas e autocarros também se observou nestes períodos horários. O número de motas e autocarros somou um total diário de 156 e 113, respetivamente. O número de veículos pesados foi muito superior na 2ª feira, sendo praticamente constante entre as 08:00 e as 18:00.

Comparando os resultados dos dois dias de contagem, verifica-se um aumento da circulação de todas as categorias de veículos na segunda-feira dia 04/02/2013.

Uma vez que estas contagens não contemplaram toda a área da Mitrena, procedeu-se no dia 26 de fevereiro de 2013, 3ª feira, à realização de uma segunda campanha, onde nove pessoas ocuparam nove postos de contagem, assinalados na Figura 3.10. A contagem teve início às 06:30 e finalizou às 18:00. A Figura 3.12 resume as contagens efetuadas em todos os postos de contagem e corresponde ao total de veículos que circularam no dia 26 de fevereiro. Consideraram-se 25 troços com contagens diferentes, cada um correspondendo a uma ligação entre 2 pontos.



Figura 3.12 - Nº total de veículos observados na campanha de contagem que decorreu no dia 26 de fevereiro, onde se identificam os 25 troços, correspondentes a ligações entre dois pontos.

A distribuição horária de veículos e a proporção de cada categoria de veículo foi semelhante à verificada no posto A, no decorrer da primeira contagem. A conjugação da informação obtida nas duas campanhas de contagem permitiu estimar, para cada troço, o número de veículos por categoria, por hora e por dia da semana (semana e fim de semana).

A informação resultante das duas campanhas de contagem de tráfego foi utilizada para calcular a quantidade de poluentes libertados para a atmosfera, provenientes do tráfego rodoviário, recorrendo-se à aplicação do modelo TREM (*Transport Emission Model for Line Sources*) (Borrego *et al.*, 2003). O modelo TREM baseia-se na aproximação proposta no âmbito da ação COST319 (Joumard, 1999) e do projeto europeu MEET (*Methodologies for Estimating air pollutant Emissions from Transport*) (Hickman *et al.*, 1999), atualizada de acordo com a metodologia do projeto ARTEMIS (*Assessment and reliability of transport emission models and inventory systems*). O seu principal objetivo consiste na estimativa das emissões do tráfego rodoviário com elevada resolução temporal e espacial, para utilização na modelação da qualidade do ar. As estradas são consideradas como fontes em linha e as emissões dos veículos são estimadas individualmente, para cada segmento de estrada, com base em informação detalhada dos fluxos de tráfego, obtidos através de

contagens ou através de um modelo de transporte. As fontes em linha são representadas por vetores com um nó de partida e um de chegada, especificando uma localização (x,y) para cada um. As emissões totais do poluente p (E_p), para cada segmento da estrada, calculam-se através da Equação 3.2:

$$E_p = \sum_i (e_{ip}(\sigma) \times N_i) \times L \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

- $e_{ip}(\sigma)$ é o fator de emissão para o poluente p e para a classe de veículo em função da velocidade média σ . As classes do veículo são diferenciadas pelas diferentes tecnologias como, tipo de motor, ano do modelo do veículo e capacidade do veículo;
- N_i é o número de veículos da classe i .
- L é o comprimento do segmento da estrada.

O modelo TREM foi aplicado considerando as seguintes informações:

- número de veículos a circular em cada segmento, ao longo de 24 h, por classe de veículo (informação obtida através da contagem de tráfego efetuada);
- velocidade média de cada veículo, considerou-se 50 km/h;
- tipo de combustível utilizado, idade, tecnologia (estatísticas obtidas junto da Associação Automóvel Portugal (ACAP, 2010) e regulamentações europeias, nomeadamente as normas EURO (EURO 5 e EURO 6), que definem limites máximos de emissões de poluentes;
- comprimento de cada segmento.

Os resultados do modelo TREM, referentes ao dia 26/02/2013, relativos às emissões de PM10, mas também de NO_x e COV, para cada um dos troços identificados, apresentam-se na Figura 3.13.

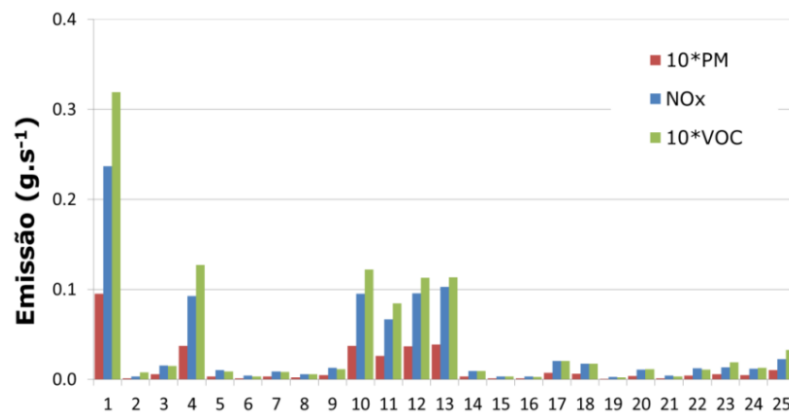


Figura 3.13 - Emissões (g.s^{-1}) de PM10, NO_x e COV, do tráfego automóvel, para cada troço considerado.

Os segmentos com um maior caudal mássico de emissão de poluentes, em particular de PM10, foram os troços 1, 4, 10, 11, 12 e 13, troços da estrada N10, que correspondem ao trajeto desde o terminal portuário até à fábrica de produção de pasta e papel.

3.2.3.3 Emissões fugitivas

A Figura 3.14 apresenta as principais fontes fugitivas na Mitrena, associadas a processos de carga e descarga de materiais no porto e a pilhas de diversos materiais armazenados.

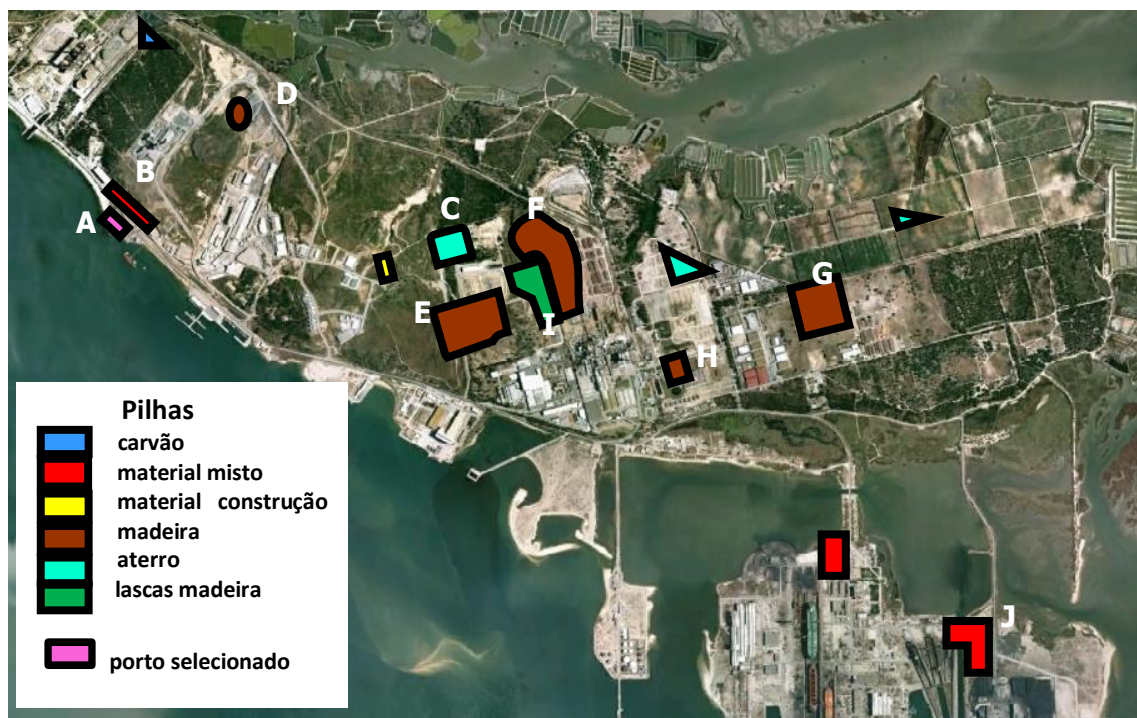


Figura 3.14 - Fontes fugitivas existentes na Mitrena.

Apesar dos dados provenientes de monitorização em contínuo serem preferíveis para estimar as fontes de emissão, pois fornecem uma melhor representatividade das emissões

das fontes individuais, não são de fácil obtenção e podem não refletir a variabilidade das emissões ao longo do tempo. Assim, após a identificação das principais emissões fugitivas existentes na Mitrena, calcularam-se as suas emissões, através da utilização de fatores de emissão teóricos, provenientes da metodologia AP-42 da US-EPA (US-EPA, 1995a). As equações utilizadas neste trabalho estão presentes na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Equações utilizadas no cálculo das emissões fugitivas.

Operação	Equação	Parâmetros
Manuseamento de materiais em portos e em pilhas	$E = k \cdot (0,0016) \frac{(v/2,2)^{1,3}}{(M/2)^{1,4}}$	E : Fator de emissão (kg.t^{-1}) v : Velocidade média do vento (m.s^{-1}) M : Humidade do material (%)
Transporte em estradas não pavimentadas	$E = k \cdot \left(\frac{s}{12}\right)^a \cdot \left(\frac{W}{3}\right)^b$	E : Fator de emissão (kg.t^{-1}) k : Fator relativo à dimensão da partícula (g.km^{-1}) s : Teor em sedimento (partículas $\leq 75\mu\text{m}$) (%) W : Peso médio dos veículos (t)

Aplicando as equações presentes na Tabela 3.4 e sabendo a quantidade de material manuseado no porto e nas pilhas, bem como conhecendo a velocidade média do vento, obtiveram-se as emissões de PM10 provenientes das principais fontes fugitivas na região da Mitrena. Na Figura 3.15 apresentam-se as emissões fugitivas calculadas para os dois períodos das campanhas de monitorização da qualidade do ar (Inverno e Verão).

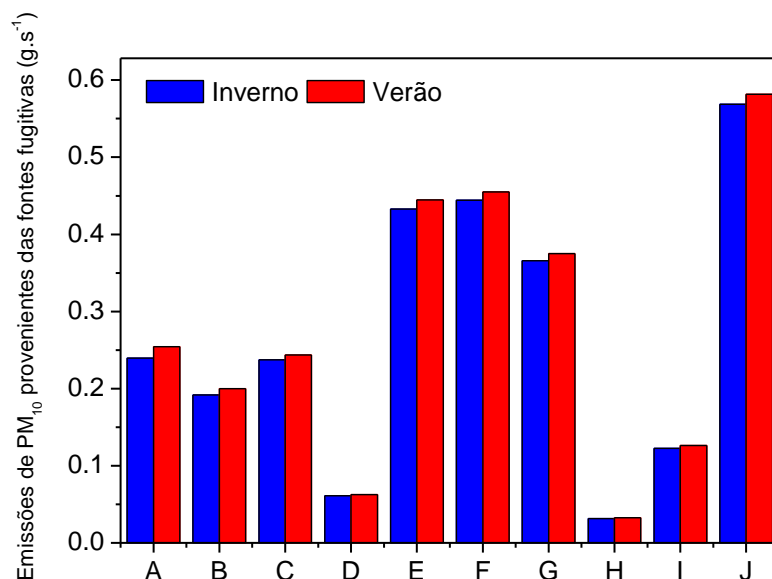


Figura 3.15 - Emissões (g.s^{-1}) de PM10 provenientes das fontes fugitivas identificadas na Mitrena.

A análise da Figura 3.15 permite verificar que as emissões provenientes de um terminal portuário (J) referente a uma mistura de materiais, como minérios e metais, são as que mais contribuem para as emissões fugitivas de PM10.

As pilhas de madeira e lascas de madeira, situadas na indústria de produção de pasta e papel I (F, E) também têm uma contribuição relevante para as emissões de PM10, constatando-se que quanto maior a dimensão da pilha, maior a sua emissão.

3.2.4 Aplicação do Modelo TAPM

O modelo TAPM foi aplicado com o objetivo de estimar a contribuição dos diferentes tipos de fontes (pontuais, em linha e fugitivas) para os níveis de PM10 na região de Setúbal. A sua aplicação foi efetuada para os períodos de campanha da qualidade do ar: 17 a 31 janeiro e 19 agosto a 2 setembro de 2011. Recorreu-se às bases de dados sinóticos, topográficos e de uso do solo, disponibilizados pela CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*), no âmbito do TAPM. A simulação do escoamento atmosférico decorreu utilizando a técnica de *nesting*, considerando-se 5 domínios, apresentados na Figura 3.16, centrados na zona industrial da Mitrena (38°30'0.41", 8°49'13.446"). Na Tabela 3.5 apresentam-se as características dos domínios selecionados. A simulação da componente qualidade do ar abrangeu o domínio 5, com uma área de 13,5 × 13,5 km² e uma resolução horizontal de 300 m x 300 m. Em termos verticais consideraram-se 25 níveis, de espaçamento desigual, tendo o 1º nível, junto à superfície, uma espessura de 10 m. Utilizaram-se como dados de entrada, referentes às emissões em grelha, as emissões anuais obtidas a partir do inventário da APA, para o ano 2009 [URL21]. Esses dados de emissões anuais, para cada poluente e setor de atividade, foram desagregados espacialmente, através do apoio da ferramenta ArcGis, de modo a obter a resolução desejada para o domínio de simulação selecionado (Figura 3.16). Para além das emissões em grelha, consideraram-se:

- as emissões das fontes pontuais constantes do inventário nacional, excluindo as fontes caracterizadas especificamente no âmbito deste estudo;
- as emissões das fontes pontuais identificadas com base em relatórios de autocontrolo das indústrias locais;
- as emissões das fontes móveis calculadas, para as estradas específicas deste estudo, a partir das contagens de tráfego rodoviário e do modelo TREM, consideradas como emissões de fontes em linha. As emissões do SNAP 7 do inventário nacional, para as

células correspondentes às estradas avaliadas foram excluídas, evitando a duplicação das emissões deste setor;

- as emissões das fontes fugitivas obtidas através dos fatores de emissão da US-EPA.

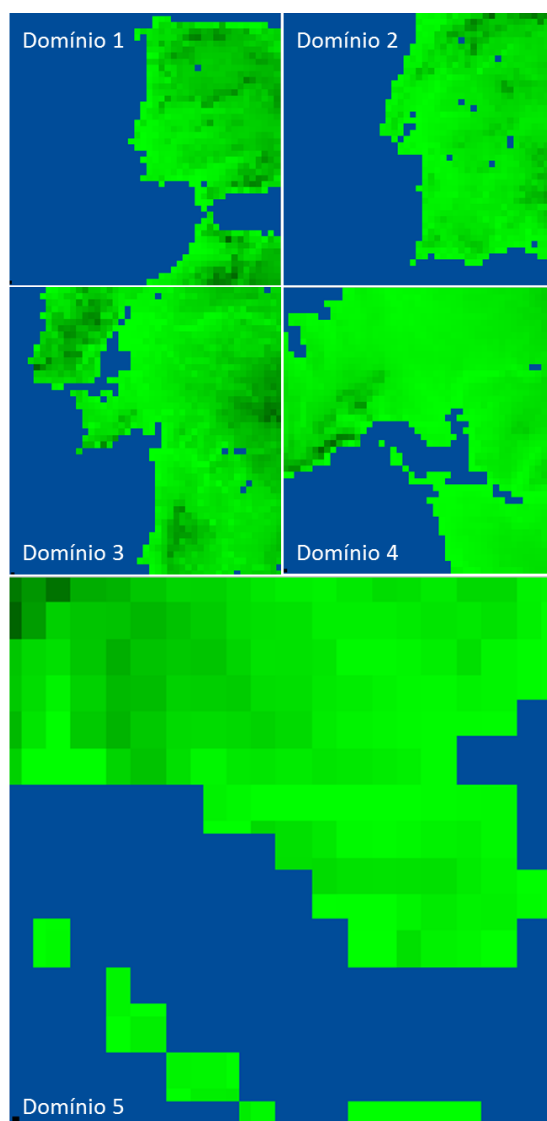


Figura 3.16 - Domínios de estudo.

Tabela 3.5 - Características dos domínios.

Domínio	Dimensão da grelha (km x km)	Espaçamento da grelha (m x m)
1	1215 x 1215	27000 x 27000
2	405 x 405	9000 x 9000
3	135 x 135	3000 x 3000
4	45 x 45	1000 x 1000
5	13,5 x 13,5	300 x 300

A Figura 3.17 sumariza as informações, referentes às emissões, utilizadas pelo modelo TAPM para o cálculo das concentrações de PM10.

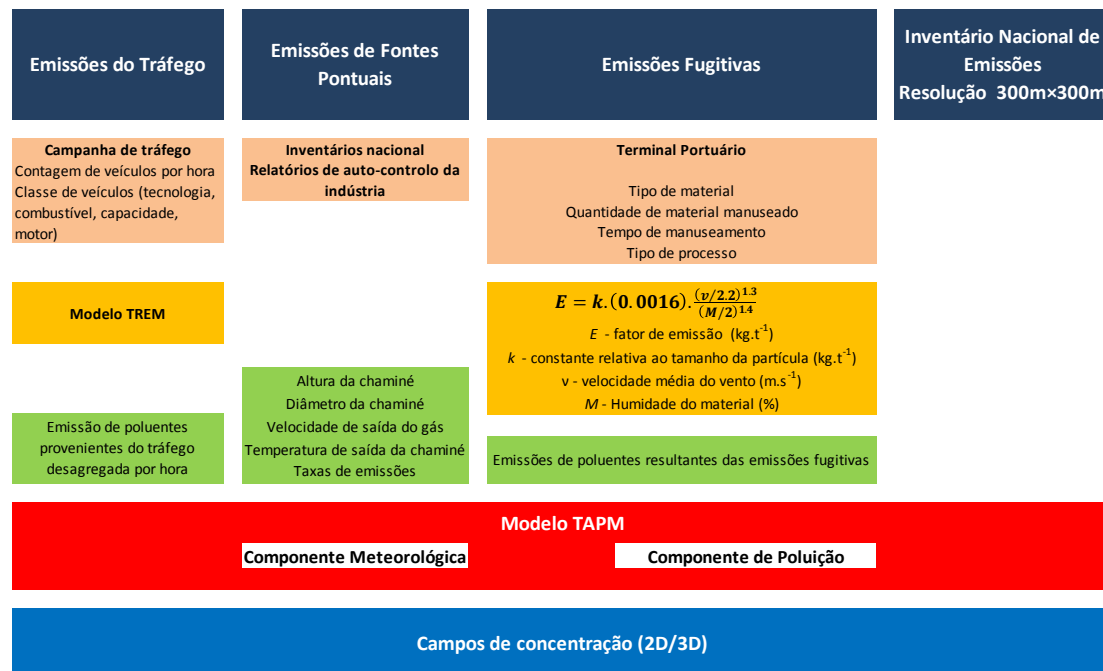


Figura 3.17 - Fontes pontuais, de tráfego e de emissões fugitivas consideradas na simulação da qualidade do ar.

A estimativa da contribuição de diferentes tipos de fontes através da modelação, para um poluente considerado como passivo, pode basear-se em simulações separadas para cada tipo de fonte individual (EEA, 2011). A avaliação do contributo das diferentes fontes (pontuais, móveis e fugitivas) efetuou-se realizando várias simulações, conforme a informação constante na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Fontes de emissão consideradas em cada simulação.

Simulação	Fontes de emissão
1	Inventário nacional + fontes pontuais locais (Inverno)
2	Inventário nacional + fontes pontuais locais (Verão)
3	Inventário nacional + fontes pontuais locais + fontes móveis locais (Inverno)
4	Inventário nacional + fontes pontuais locais + fontes móveis locais (Verão)
5	Inventário nacional + fontes pontuais locais + fontes móveis locais + emissões fugitivas (Inverno)
6	Inventário nacional + fontes pontuais locais + fontes móveis locais + emissões fugitivas (Verão)

Em síntese, o modelo TAPM foi aplicado, para o período das 2 campanhas de monitorização, num total de 6 simulações. Os seus resultados, nomeadamente a distribuição espacial dos valores horários de concentração de PM10 ao nível do solo, média e máximo, apresentam-se na Figura 3.18 e Figura 3.19, respetivamente.

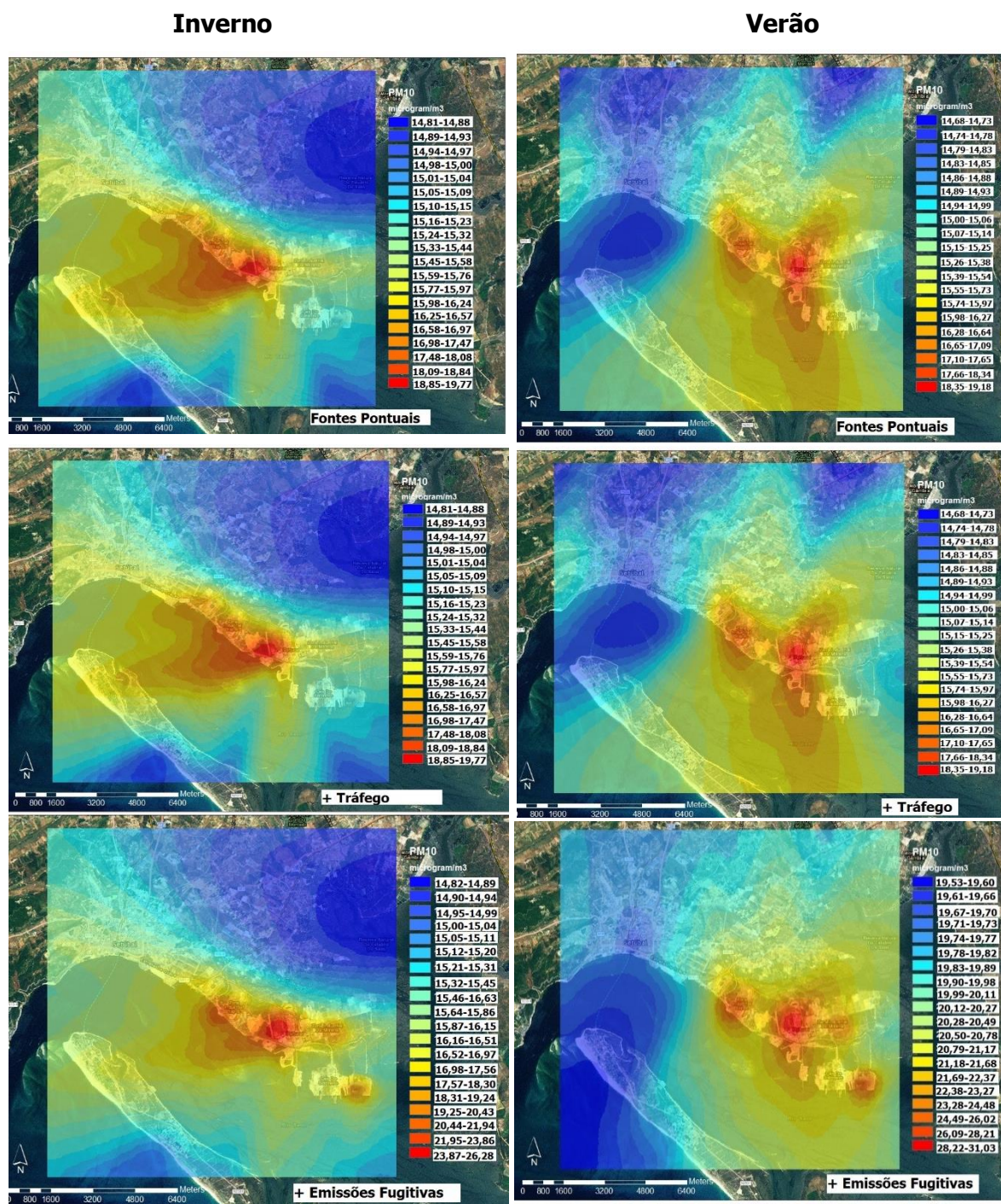


Figura 3.18 - Concentração média de PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), ao nível do solo, estimada para o período de Inverno e de Verão, considerando as emissões em grelha e: apenas as fontes pontuais; as fontes pontuais e o tráfego; e as fontes pontuais, o tráfego e as emissões fugitivas.

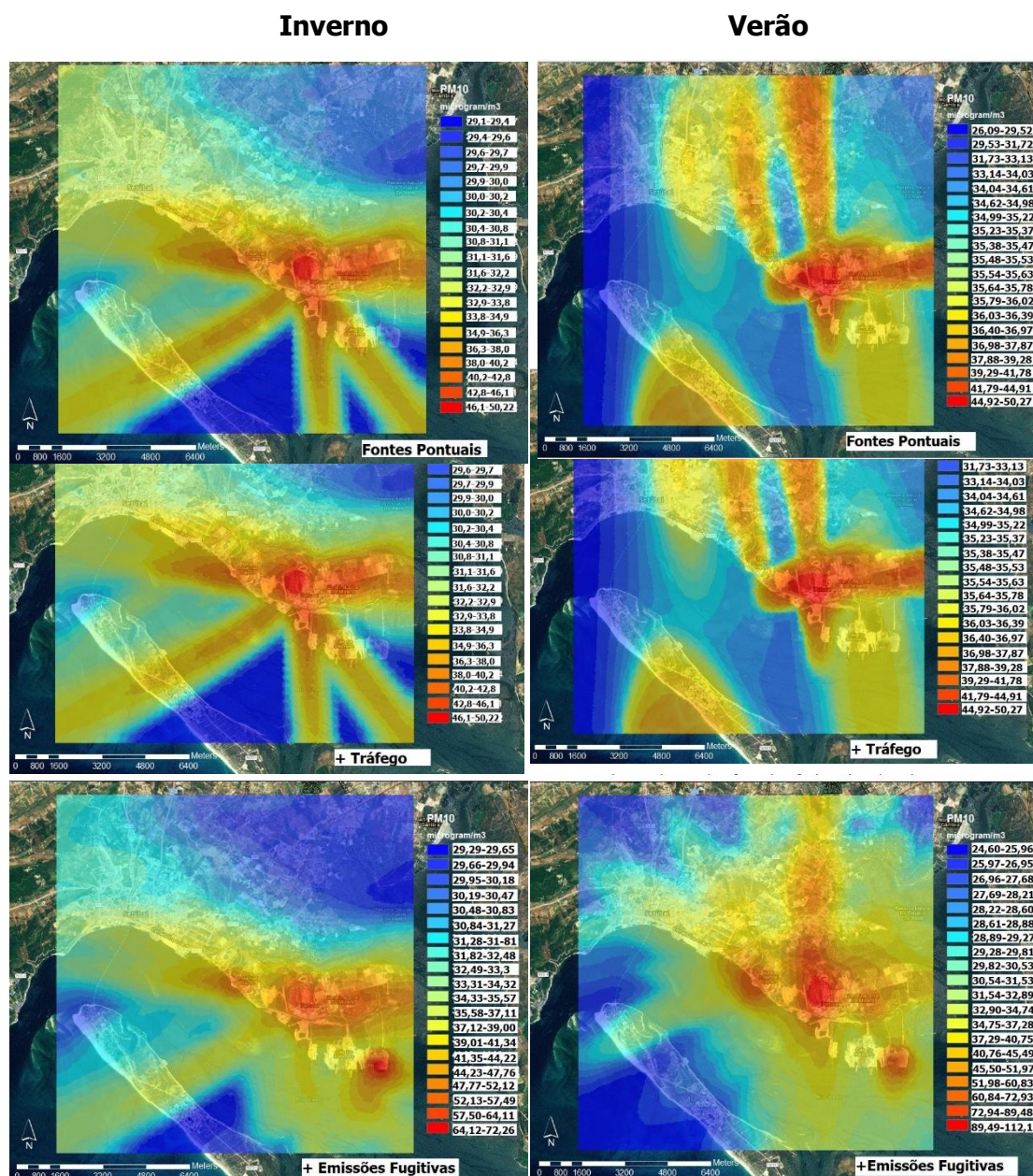


Figura 3.19 - Concentração máxima de PM10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$), ao nível do solo, estimada para o período de Inverno e de Verão considerando as emissões em grelha e: apenas as fontes pontuais; as fontes pontuais e o tráfego; e as fontes pontuais, o tráfego e as emissões fugitivas.

Verifica-se que os resultados das simulações 1 e 2, em que se avalia o efeito das fontes pontuais locais, indicam que o máximo das concentrações médias ocorre na Mitrena e em particular na zona da fábrica de produção de pasta e papel. A adição do tráfego da região da Mitrena (simulações 3 e 4) não apresenta um acréscimo significativo aos valores de concentração estimados. Todavia, é de notar que as simulações 1 e 2, consideram as emissões provenientes do tráfego (SNAP 7), excluindo as provenientes da zona de estudo.

A adição das emissões fugitivas representou um acréscimo nas concentrações de PM10, muito dependente da estação do ano.

Com o objetivo de melhor avaliar o contributo das emissões fugitivas para os níveis de PM10 no ar ambiente, apresenta-se na Figura 3.20 a distribuição espacial da razão entre os valores médios, obtidos com as simulações com emissões fugitivas e sem emissões fugitivas, para os períodos de verão e de inverno.

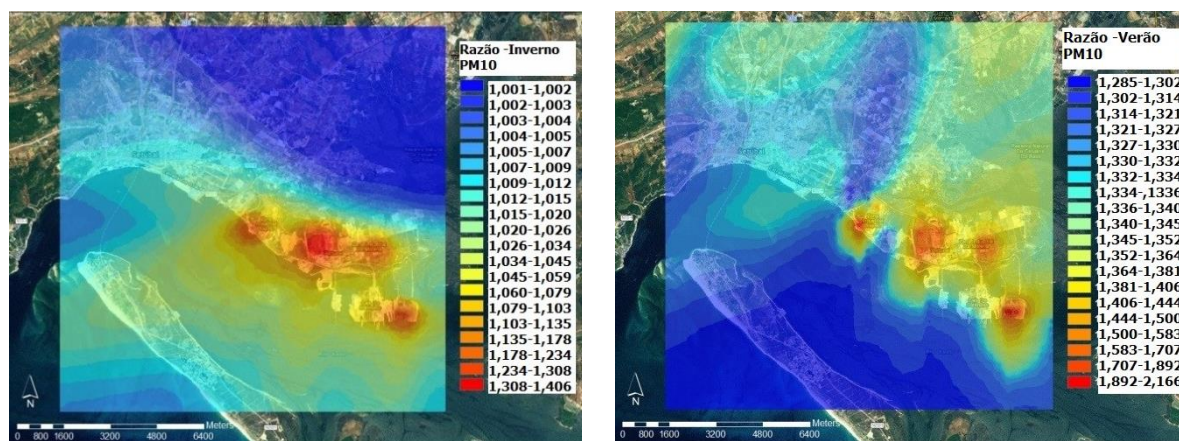
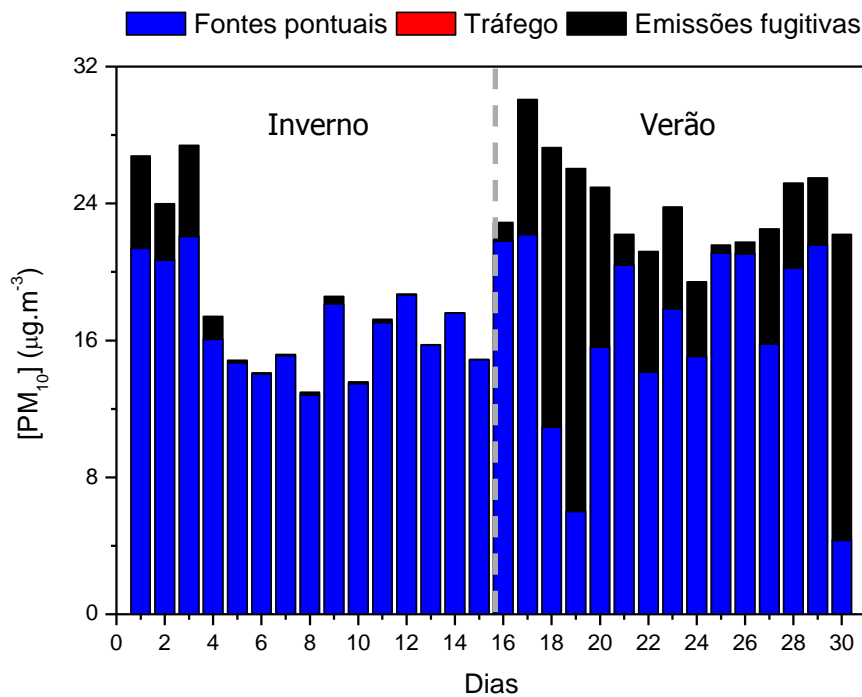


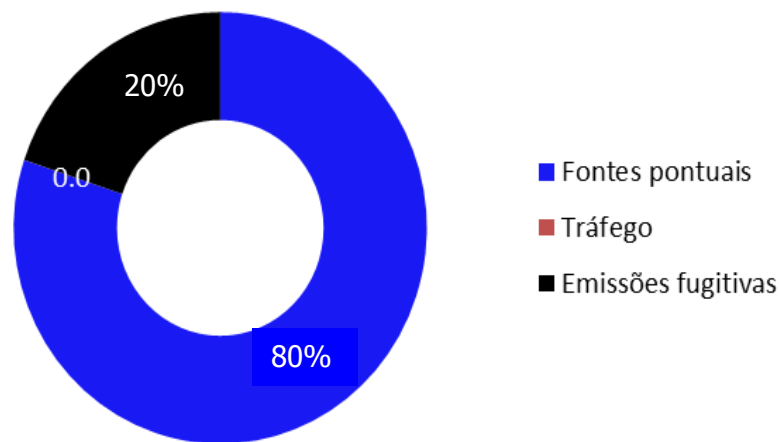
Figura 3.20 - Razão entre os valores de PM10 obtidos incluindo emissões fugitivas e sem fugitivas. À esquerda razão entre os resultados dos cenários 5 e 3 (Inverno) e à direita razão entre os resultados dos cenários 6 e 4 (Verão).

A razão de valores, representada na Figura 3.20, atinge valores superiores no verão e, apesar das emissões fugitivas estarem preferencialmente associadas à fração grosseira, a sua área de influência atinge a zona urbana de Setúbal. No Inverno, a razão entre a média das concentrações obtidas nas simulações 5 e 3 é 1,02, enquanto no Verão a razão entre a média das concentrações obtidas nas simulações 6 e 4 é 1,33.

A Figura 3.21 apresenta, para o ponto central do domínio de simulação, coincidente com o complexo da Mitrena, e para cada dia de ambas as campanhas, a contribuição das fontes pontuais, do tráfego e das emissões fugitivas.



a)



b)

Figura 3.21- a) Contribuição das fontes pontuais, tráfego e emissões fugitivas para os valores médios de PM_{10} , referentes ao número de dias das duas campanhas realizadas de inverno e verão; **b)** Contribuição relativa das diferentes fontes identificadas.

Verifica-se que, em termos médios, as emissões fugitivas contribuem para 20% dos valores de PM_{10} simulados. No verão essa contribuição aumentou para 30%, valor significativamente superior ao estimado para o período do inverno (4%). No Verão a contribuição das emissões fugitivas chegou a atingir os 80%.

3.3 Conclusões

Neste capítulo identificou-se o contributo de diferentes fontes emissoras para as concentrações de partículas no ar ambiente, através de medições atmosféricas realizadas em duas estações de monitorização e recorrendo-se a modelos de recetor (PMF).

A aplicação de um modelo de dispersão (TAPM) também permitiu avaliar o contributo de diferentes tipos de fontes existentes na região de Setúbal para os níveis de PM₁₀. Para a quantificação das fontes foi necessário recolher e tratar informação, nomeadamente sobre emissões pontuais, tráfego e fugitivas, o que contribuiu para a melhoria do inventário de emissões de partículas na região de Setúbal.

A abordagem PMF indica que:

- na estação urbana do Quebedo a principal fonte emissora é o tráfego automóvel, que apresenta uma contribuição de 32% e 34% para a massa total de PM₁₀ e PM_{2,5}, respetivamente;
- a contribuição dos veículos automóveis apresenta uma forte sazonalidade, devido essencialmente aos valores de concentração de NO₃⁻ serem superiores nos meses mais frios;
- na Mitrena o fator associado aos aerossóis secundários é aquele que mais contribui para a massa de PM₁₀ (26%) e PM_{2,5} (26%);
- na fração fina, e para ambos os locais de amostragem, a contribuição do aerossol secundário é significativamente maior no verão, devido à forte radiação solar, que aumenta a temperatura e a formação de radicais OH, promovendo assim a formação de sulfatos secundários;
- na Mitrena a contribuição do aerossol mineral para o PM₁₀ é especialmente relevante (25%), sendo a ressuspensão de poeiras e as emissões fugitivas as principais fontes identificadas;
- o fator associado ao Ca²⁺ tem uma maior contribuição na estação de Quebedo (27%), o que poderá ser explicado, em parte, pela contribuição da indústria cimenteira que se encontra mais próxima deste ponto de amostragem.

Através da aplicação do modelo TAPM verificou-se que:

- as emissões pontuais continuam a ser as fontes que contribuem mais para os valores de concentração de PM₁₀ na zona da Mitrena (80%);
- as fontes fugitivas têm uma contribuição média de 20% para os níveis de PM₁₀;

- a contribuição das fontes fugitivas apresenta uma sazonalidade, sendo superior no período do verão, onde a sua contribuição média foi de 30%;

Este capítulo demonstrou que as emissões das fontes fugitivas têm um papel muito relevante na qualidade do ar e, como tal, indica a pertinência da realização de estudos mais aprofundados e detalhados sobre estas fontes. O desenvolvimento de estudos que se foquem em fontes fugitivas específicas, como as existentes em zonas portuárias, caracterizando as emissões e identificando medidas de mitigação, é essencial.

Capítulo IV

4 EMISSÕES DE PARTÍCULAS NUM TERMINAL PORTUÁRIO

O impacto de um terminal portuário sobre a qualidade do ar depende da quantidade e características das partículas de poeira libertadas para a atmosfera. As partículas com dimensões maiores depositam-se perto da fonte (muitas vezes originando impactos locais), enquanto quantidades consideráveis de partículas finas são emitidas e dispersas ao longo de grandes distâncias.

Este capítulo avalia o impacto das atividades portuárias, relativamente aos níveis de PM na atmosfera, com base num estudo detalhado de várias operações de manuseamento de materiais num terminal portuário. Este terminal localiza-se na Mitrena e está apto a proceder a operações de carga e descarga de substâncias a granel sólidas e líquidas.

4.1 Funções e operações no terminal portuário

O terminal portuário selecionado situa-se na margem direita do Rio Sado, na Freguesia do Sado do concelho e distrito de Setúbal e tem uma área de ocupação de 25312 m². De acordo com o seu contrato de concessão o terminal portuário tem o direito de exploração comercial, em regime de serviço público, da atividade de movimentação de cargas durante um período de 25 anos.

A estrutura da organização do terminal portuário assenta fundamentalmente em dois setores: o cais e o armazém. Existem dois tipos de cais: um dedicado ao manuseamento de sólidos, onde se realizou o trabalho e outro ao manuseamento de líquidos.

Segundo a descrição do Regulamento nº 725/2004 de 31 de março do Parlamento Europeu, uma Instalação Portuária “é o local em que tem lugar a interface navio/porto”, é uma área de terra e água, desenvolvida para que os navios possam carregar e descarregar os materiais armazenados e fazer a receção e entrega desses bens” [URL22].

O terminal portuário, no cais de sólidos movimentou, em 2011, cerca de 760.000 toneladas de matérias-primas/substâncias finais, químicas e alimentares a granel: 34% de clínquer, 17% de minérios, 15% de adubos, 12% de coque e carvão, 9% de *pellets* de madeira, 7% de produtos alimentares (arroz e açúcar) e 6% de outros materiais [URL16].

A operação é iniciada com as manobras de atracação e prossegue para a carga/descarga. O contacto é feito entre o coordenador de operação e os trabalhadores do navio. As escotilhas do porão do navio são abertas e o transporte da substância através da grua para a tolda ou tremonha é iniciado.

O processo e serviços prestados pelo terminal portuário passam pela movimentação da carga/descarga marítima, carga/descarga rodoviária e ou ferroviária, estacionamento ou armazenamento dos materiais, embalagem e expedição.

Neste estudo, os processos monitorizados foram relativos à carga/ descarga de materiais no cais. O setor dos armazéns não foi analisado.

Existem dois tipos de procedimentos de carga embarque/desembarque de materiais: a carga direta, onde não se procede à armazenagem de substâncias, e a carga indireta, onde a substância é colocada na zona de armazenagem através de um transportador aéreo, também designado por cintas transportadoras ou tapetes.

4.2 Metodologia de caracterização das emissões fugitivas

Apesar das várias décadas de pesquisa analítica no campo dos aerossóis atmosféricos, a caracterização de emissões fugitivas em portos pode ser uma tarefa difícil, uma vez que estas dependem do material manuseado (nomeadamente das suas características químicas, granulometria e humidade), do tipo de operação e das condições meteorológicas. Para além disso, razões operacionais e/ou meteorológicas, podem obrigar a que a amostragem seja limitada a um curto período de tempo. Por conseguinte, não obstante as elevadas concentrações de PM medidas nos portos durante as operações de descarga, o teor de partículas e de elementos recolhidos nos filtros pode ser muito reduzido devido ao período de amostragem.

Para contornar estas dificuldades foi desenvolvida uma metodologia que permite caracterizar as emissões de partículas nos portos durante o manuseamento de diversos materiais. Essa metodologia foi aplicada no terminal portuário selecionado em duas campanhas experimentais, durante o manuseamento de diferentes tipos de materiais.

Uma vez que a avaliação de emissões fugitivas em portos é altamente dependente da direção do vento (que aliás pode ser muito variável durante uma única operação de descarga), foram utilizadas numa 1ª campanha de amostragem 2 pontos de amostragem a funcionar em paralelo. Na 2ª campanha o número de pontos foi aumentado para três locais, posicionados em triângulo à volta do processo. Os valores apresentados e que caracterizam cada processo referem-se assim à média dos diferentes pontos de amostragem. Este método pretendeu: i) minimizar a influência da direção do vento na quantificação e caracterização das emissões e ii) comparar as emissões provenientes do manuseamento dos diferentes materiais estudados.

Os pontos de amostragem foram instalados a aproximadamente 50 metros da área de operação, tal como ilustrado na Figura 4.1. Essa distância permitiu amostrar principalmente a fração suspensa relacionada com os materiais manuseados, minimizando a interferência de partículas emitidas por outras fontes antropogénicas.

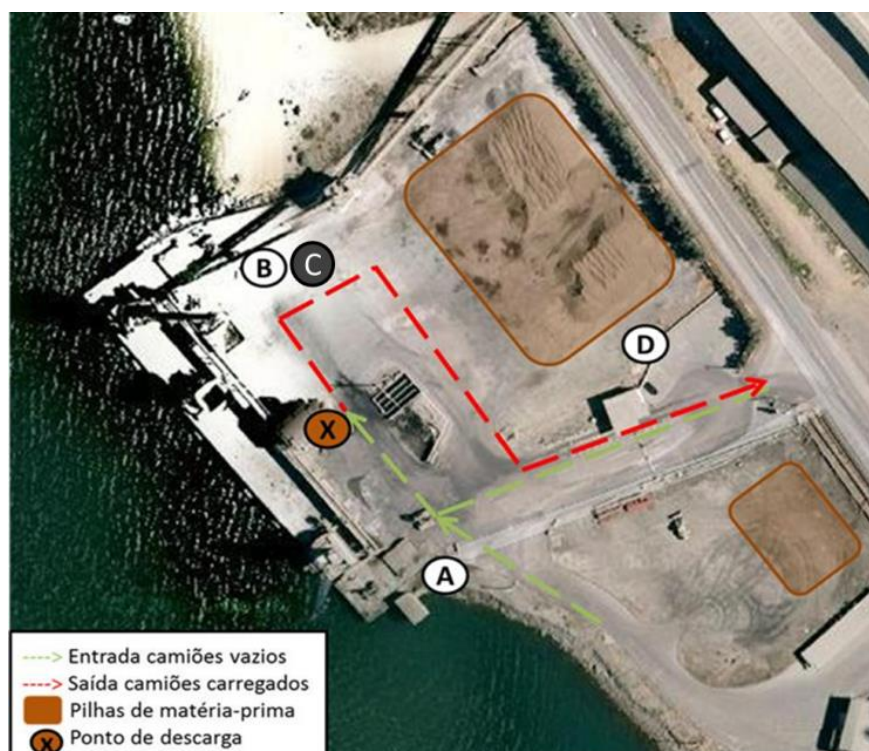


Figura 4.1 - Localização dos pontos de amostragem (A, B e D), do local de descarga (X) e das pilhas de material pulverulento. Identificação do percurso de veículos pesados.

Visando compreender a influência dos parâmetros meteorológicos nos valores medidos de PM foi também instalada uma estação meteorológica num dos pontos de amostragem (ponto de amostragem B). Foram medidos valores semi-horários de temperatura, humidade relativa, pressão atmosférica, velocidade e direção do vento, radiação solar e pluviosidade.

Atendendo a que o conhecimento mais profundo dos materiais a granel, manuseados no terminal portuário, permite compreender melhor a contribuição das emissões fugitivas provenientes de cada material específico, procedeu-se à caracterização dos materiais sólidos do terminal portuário, manuseados durante os anos de 2010 e 2011.

4.2.1 Operações de carga e descarga

No decorrer das duas campanhas acompanharam-se as operações de manuseamento de 8 materiais: adubo, fosforite proveniente de Marrocos, fosforite proveniente da Síria, cloreto de potássio (KCl), pirite, antracite, açúcar e bicarbonato de potássio (KHCO_3). As operações de descarga realizaram-se com o auxílio de uma grua, que continha uma garra que transportava o material do navio para uma tremonha ou para um transportador aéreo, também designado por tapete. Posteriormente, o material era introduzido no interior de camiões.

A Tabela 4.1 resume as principais características das operações de manuseamento de materiais, que decorreram ao longo das duas campanhas experimentais.

Tabela 4.1- Principais características das operações de manuseamento de materiais no terminal portuário seleccionado (data, tipo de material, períodos de carga e descarga e condições de operação), ao longo das duas campanhas.

	Data	Material	Períodos de carga/descarga (h)	Condições de Operação								
				Carga (C)/Descarga (D)	Meio de transporte	Quantidade (ton)	Tempo de operação (h)					
1ª campanha - 2010	23/mai	Referência 1	8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 00:00	-	-	-	-					
	24/mai	Adubo	8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 00:00	D	Tapete	3504	17					
	25/mai	Fosforite de Síria 1	8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 00:00	D	Tremonha	4824	20					
	26/mai		8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 00:00									
	27/mai	Fosforite de Marrocos	8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 00:00	D	Tremonha	7701	30					
	28/mai		8:00 - 12:00 13:00 - 19:00 20:00 - 24:00									
2ª campanha - 2011	14/out	Referência 2	00:01-23:59	-	-	-	-					
	29/out		00:00-23:59									
	17/out	KCl	08:00-21:40	D	Tapete	3680	11,5					
	18/out		8:00-1:00									
	17/out	Pirite	11:35-20:30	Descarga para parque do terminal portuário	-	4720	23,5					
	18/out		8:30-20:30									
	19/out		9:00-16:30									
	18/out	Fosforite Síria 2	21:00-00:40 08:00-16:25	Descarga	Tapete	6600	11					
	19/out	Antracite	14:45-16:05	Descarga para parque terminal portuário	-	198	1,4					
	20/out	Açucar	17:30-20:00 21:00-00:30 8:00-12:00 13:00-20:00	D	Tapete	12800	45					
	21/out		21:00-00:30 8:00-12:00 13:00-20:00 21:00-00:00									
			22/out					8:00-12:00 13:00-20:00 21:00-00:30				
	24/out		8:00-12:00 13:00-20:00 21:00-00:30									
	25/out		08:00-12:00 13:00-22:00									
	27/out 28/out		KHCO ₃					17:27-6:45	D	Tremonha	5000	13
	12/nov		Antracite					10:40-11:40 13:15-19:30	C	-	3000	44
	12/nov	Pirite + Antracite	21:15-00:00									
14/nov	8:00-01:00											
15/nov	08:00-17:15											

Os meios mecânicos mais usados foram o tapete e a tremonha, sendo os materiais posteriormente transportados por camião.

As medições de PM na primeira campanha foram realizadas durante seis dias, começando no domingo (23 de maio de 2010), que foi considerado como base de referência, por não

se terem realizado operações de descarga. Durante os restantes dias, as operações começaram às 8:00 e terminaram às 24:00, com dois intervalos de paragem (12:00-13:00 e 19:00-20:00).

A descarga do adubo (3504 toneladas) iniciou-se na segunda-feira às 8:00 e terminou terça-feira às 12:00. 4824 toneladas de fosforite da Síria começaram a ser descarregadas terça-feira às 13:00 e a operação foi concluída na quarta-feira às 24:00. 7701 toneladas de fosforite de Marrocos começaram a ser descarregadas na quinta-feira às 08:00 e esta operação terminou na sexta-feira às 24:00.

A segunda campanha foi realizada entre 14 de outubro e 15 de novembro de 2011. Os dias 14 e 29 de outubro de 2011 foram considerados como base de referência, por não existirem operações no porto.

A 17 de outubro de 2011 (entre as 8:00 e as 21:40) e entre as 8:00 do dia 18 de outubro e a 01:00 de 19 de outubro realizou-se a descarga de 3680 toneladas de cloreto de potássio.

Em simultâneo, entre os dias 17 e 19 de outubro realizaram-se várias descargas de pirite no parque do terminal portuário, que envolveram o tráfego de 123 camiões, perfazendo o manuseamento de 4720 toneladas deste material. A descarga de pirite coincidiu com a descarga do navio de KCl e de fosforite proveniente da Síria. A fosforite foi descarregada através de transportador aéreo e perfaz 6600 toneladas.

No dia 19 de outubro ocorreu uma descarga de 198 toneladas de antracite, com a duração 01:20, tendo sido usados 6 camiões.

A 20 de outubro deu-se a descarga de açúcar (12800 toneladas), tendo a operação começado na quinta-feira às 17:30 e finalizado na terça-feira (25 de outubro) às 22:00, com uma interrupção no domingo, tendo sido necessários 287 camiões para efetuar o transporte dos tapetes ao local de armazenamento.

De 27 a 28 de outubro ocorreu uma descarga de 5000 toneladas de carbonato de potássio através de grua e tremonha.

No dia 12 de novembro até às 21:15 realizou-se apenas a carga de antracite. A partir daí e até 15 de novembro realizou-se uma carga conjunta de pirite e antracite, totalizando 3000 toneladas. No dia 13 de novembro não ocorreram operações.

4.2.2 Equipamento de medição e técnicas analíticas

Com o objetivo de avaliar o impacto das operações no cais do terminal portuário, nas emissões de partículas, foram utilizados dois tipos de equipamentos em cada período de

amostragem: instrumentos de monitorização direta/contínua e amostradores que recolheram partículas em filtros. Os primeiros – *Verewa beta dust monitor* – permitiram controlar a concentração de PM10 e PM2,5 continuamente, durante todo o processo de manuseamento do material, e estabelecer associações entre as concentrações de PM, o tipo de operação e as condições meteorológicas. Este tipo de amostrador, de medição contínua, foi instalado nos locais A e B, conforme localização ilustrada na Figura 4.1.

Por outro lado, foram usados amostradores Gent com o objetivo de caracterizar quimicamente as partículas PM2,5 e PM2,5-10. Neste caso, os amostradores Gent foram instalados nas 4 posições selecionadas A, B, C e D (ver Figura 4.2). O amostrador instalado no ponto C teve como objetivo avaliar a composição mineralógica das partículas, porém estas análises estão fora do âmbito do presente trabalho.

A Tabela 4.2 resume os equipamentos utilizados durante a monitorização das emissões fugitivas no terminal portuário.

Tabela 4.2- Equipamentos utilizados na monitorização das emissões fugitivas provenientes do manuseamento de material a granel no terminal portuário.

Parâmetro	Equipamentos/ Técnicas analíticas	Resolução temporal	Localização
PM10 e PM2,5	VEREWA Beta Dust Monitor F-701-20	1 hora	Local A e B
PM2,5, PM2,5-10, elementos químicos	Amostrador Gent / Gravimetria, INAA, PIXE	Durante o período de operação	Local A, B, C (só gravimetria), D
Temperatura	Estação meteorológica THIES TDL 14 E VAISALA WXT510	30 min	Local B
Humidade Relativa			
Pressão Atmosférica			
Velocidade do vento			
Direção do vento			
Radiação solar			
Pluviosidade			

Devido às dificuldades relacionadas com os baixos teores de elementos presentes nos filtros, utilizaram-se duas técnicas analíticas nucleares: INAA e a Espectrometria de Raios-X induzido por partículas – PIXE (do inglês *Particle Induced X-ray Emission*). Estas técnicas possuem limites de deteção muito baixos, permitindo determinar concentrações elementares em valores muito reduzidos. A técnica analítica INAA e os seus princípios foram apresentados no capítulo II.

A técnica PIXE tem vindo a desenvolver-se como método analítico, em laboratórios de física nuclear, desde meados da década de 70, tendo surgido como metodologia alternativa e complementar ao INAA. Esta técnica baseia-se na interpretação do espectro de emissão de raios-X de um dado material, quando bombardeado com um feixe de partículas, normalmente prótons acelerados a cerca de 5-10% da velocidade da luz. A passagem das partículas ioniza os átomos do alvo por remoção de eletrões das camadas eletrónicas internas. Na reorganização do cortejo eletrónico ocorre a emissão de raios-X. Para elementos com número atómico superior a 11, ou seja, do elemento químico sódio (Na), a excitação dos eletrões das órbitas mais internas produz raios-X com energia superior a 1 keV. Estas energias são específicas de cada elemento, pelo que a radiação X detetada num detetor Si(Li) pode ser identificada. O número de raios-X emitidos é proporcional ao número de partículas que atinge o alvo e à massa do elemento no alvo, permitindo a quantificação do elemento.

A técnica PIXE está implementada no acelerador Van de Graaff do Campus Tecnológico e Nuclear desde 1986 (Alves, 1986), sendo utilizada essencialmente na determinação de elementos químicos em amostras ambientais e biológicas (Figura 4.2).



a)



b)

Figura 4.2- a) Acelerador Van de Graaff; **b)** Aquisição de dados.

A preparação da amostra a analisar por PIXE consistiu apenas na sua montagem num porta-alvos. A análise por PIXE foi realizada em vácuo no acelerador Van de Graaff e foram adquiridos dois espectros de raios-X, para cada amostra: um espectro visou determinar os elementos que dão origem a raios-X de baixa energia e foi obtido recorrendo a um feixe de prótons com 1,2 MeV e sem se utilizar absorvedor em frente do detetor de Si(Li); o outro espectro permitiu detetar os elementos com um número atómico superior a 20 e obteve-se recorrendo a um feixe de prótons com 2,4 MeV e com um filtro de Mylar de 250 μm . A área do feixe na amostra foi de 20 mm^2 , pelo que a massa de um

elemento obtida corresponde à área analisada pelo feixe, extrapolando-se posteriormente para a massa total, recorrendo à área total do filtro.

Atualmente, o INAA e o PIXE são duas técnicas multielementares que, usadas em simultâneo, possuem um grande potencial na análise de material particulado, permitindo uma caracterização elementar quase completa das partículas atmosféricas. Para além de aumentar o número de elementos medidos, a combinação de INAA e PIXE possibilita controlar a exatidão das técnicas com base nos elementos determinados pelas duas técnicas. Salma *et al.* (1997) compararam treze elementos comuns às duas técnicas (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn e Br) e Maenhaut e Cafmeyer (1998) compararam nove elementos (Na, Mg, Al, Cl, Ca, Ti, V, Mn e Br). Os resultados destes dois estudos mostraram uma concordância muito satisfatória entre as duas técnicas. A comparação destas técnicas com outras conduziu também a resultados concordantes. Cohen (1998) comparou o PIXE com a cromatografia iónica para os elementos K, Ca e Cl, obtendo excelentes resultados. Maenhaut e Cafmeyer (1987) compararam as técnicas PIXE, INAA, cromatografia iónica e espectroscopia de emissão atómica e, em geral, obtiveram uma boa concordância.

Para garantir o controlo de qualidade dos resultados das técnicas de k_0 -INAA na análise elementar de elementos das amostras de material de granel do porto selecionado, efetuou-se uma avaliação da precisão da técnica de k_0 -INAA com recurso ao material de referência IAEA-Soil 7 e ao material de referência certificado NIST-1633a, referente a uma cinza de carvão (Almeida, *et al.*, 2003; Dung, *et al.*, 2010). A concordância entre as técnicas k_0 -INAA e PIXE para Fe, K e Zn também foram avaliadas e os resultados de Z-scores foram de 0,09; 0,017 e 0,46, respetivamente.

4.3 Caracterização dos materiais manuseados durante as avaliações da qualidade do ar

A granulometria dos materiais fosforite da Síria, fosforite de Marrocos, adubo e açúcar foi avaliada por forma a explicar as características das emissões fugitivas resultantes do seu manuseamento. A análise da granulometria destes materiais foi realizada através da separação do material em diferentes frações, com recurso a um ensaio de peneiramento, e posterior avaliação da massa dessas frações granulométricas. A Figura 4.3 ilustra a granulometria dos diferentes materiais a granel.

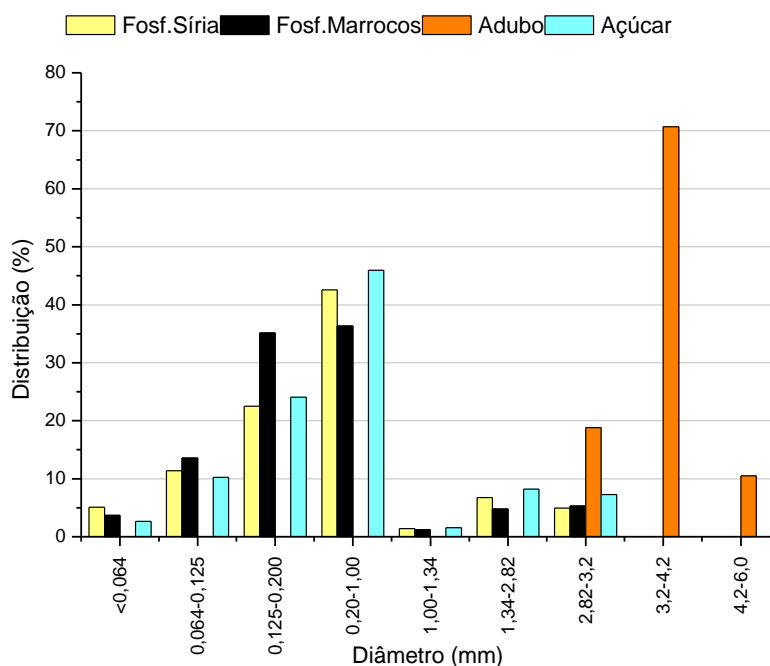


Figura 4.3 - Granulometria dos materiais fosforite da Síria, fosforite de Marrocos, adubo e açúcar.

Através da Figura 4.3 verifica-se que a fosforite e o açúcar apresentam essencialmente um tamanho de grânulo compreendido entre as classes [0,125-0,20 mm] e [0,200-1,00 mm]. A fosforite de Marrocos tem cerca de 35% da massa em cada uma das classes, a fosforite da Síria tem 43% da sua massa associada à granulometria compreendida entre [0,200-1,00 mm], e o açúcar tem nesta classe 46% da sua massa.

O adubo tem cerca de 70% da sua massa associada à classe [3,2-4,2 mm], sendo dos materiais estudados, o que apresenta maior granulometria.

A Figura 4.4 apresenta a concentração média de partículas, medida durante o manuseamento de cada material.

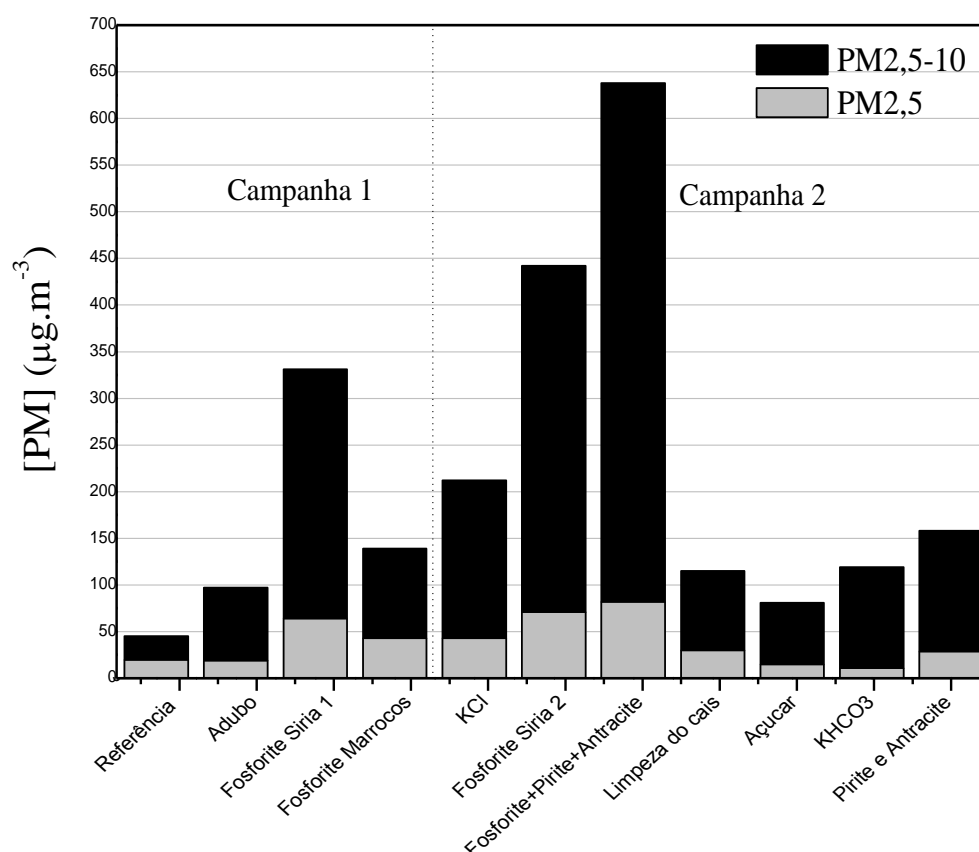


Figura 4.4 - Concentrações médias ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de PM medidas no porto, durante o manuseamento de diferentes materiais.

Os resultados apresentados mostram que as concentrações variam muito, dependendo do material manuseado no porto. As concentrações médias mais elevadas foram registadas para o manuseamento conjunto de fosforite da Síria, pirite e antracite ($[\text{PM}_{2,5}] = 82 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $[\text{PM}_{2,5-10}] = 556 \mu\text{g.m}^{-3}$), seguida da fosforite da Síria ($[\text{PM}_{2,5}] = 71 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $[\text{PM}_{2,5-10}] = 371 \mu\text{g.m}^{-3}$). As concentrações mais baixas foram registadas durante o manuseamento do adubo e do açúcar ($[\text{PM}_{2,5}] = 19 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $[\text{PM}_{2,5-10}] = 78 \mu\text{g.m}^{-3}$; $[\text{PM}_{2,5}] = 15 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $[\text{PM}_{2,5-10}] = 77 \mu\text{g.m}^{-3}$, respetivamente).

As diferenças detetadas entre os materiais podem ser explicadas pelas suas distribuições granulométricas. O adubo, que esteve associado a concentrações de PM menores, apresenta a maior granulometria, enquanto que a fosforite, associada a concentrações de PM maiores, possui a granulometria mais baixa (Figura 4.3).

Os resultados mostram que, para todos os materiais, o manuseamento originou uma concentração maior de partículas na fração grosseira.

A Figura 4.5 mostra a variação das concentrações de PM₁₀ durante a descarga de adubo, fosforite da Síria e fosforite de Marrocos, na 1ª campanha de amostragem. O ON e OFF correspondem aos períodos de operação e não operação, respetivamente.

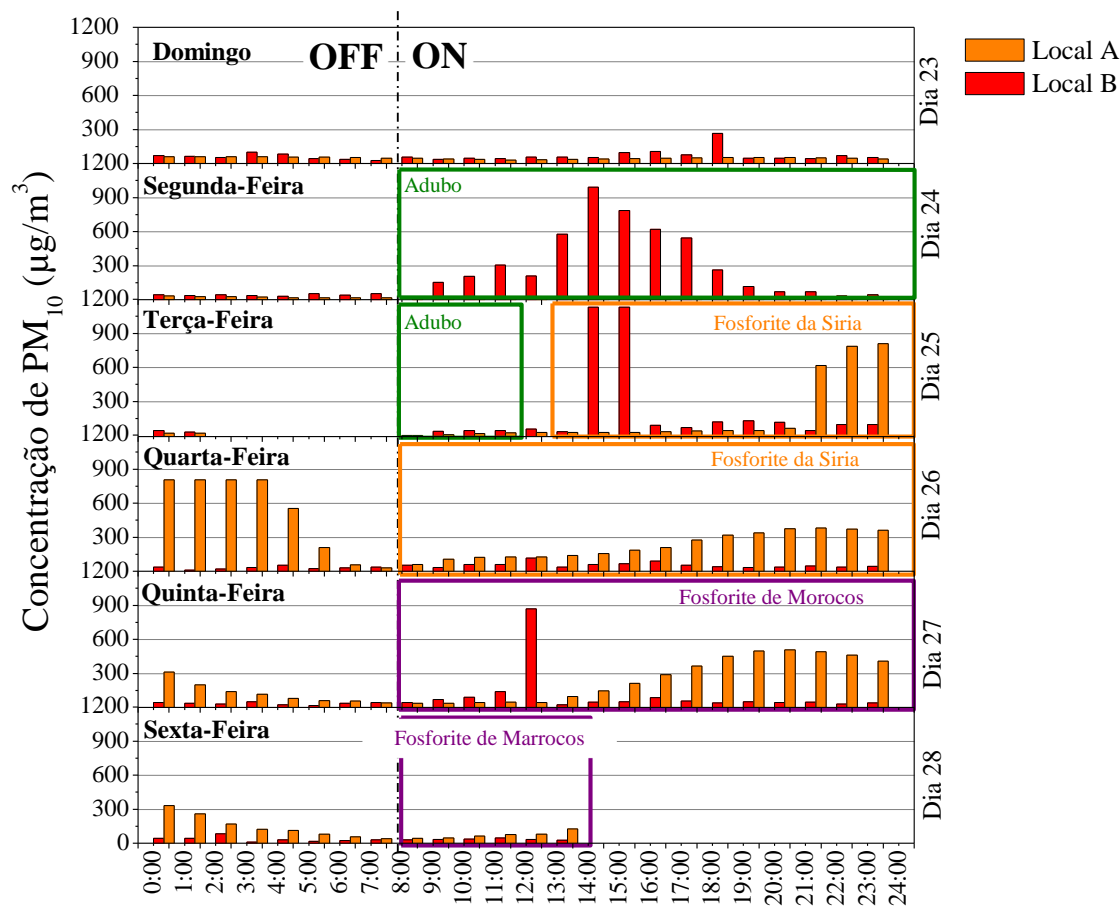


Figura 4.5 - Concentrações de PM₁₀ ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) medidas nos locais A e B, durante a 1ª campanha de amostragem.

Tal como esperado, no Domingo as concentrações foram mais reduzidas, pois todas as operações foram suspensas, incluindo serviços de manutenção e descargas. Os níveis obtidos para este dia foram considerados como valores de referência.

A operação da descarga do adubo iniciou-se às 8:00 de 2ª feira. Durante o manuseamento deste material a direção do vento foi predominantemente de Sudoeste e consequentemente o amostrador localizado no ponto B registou concentrações mais elevadas do que o localizado no ponto A, com um máximo de $991 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$. As concentrações durante as operações de descarga deste material foram superiores na 2ª feira, relativamente à 3ª feira, provavelmente devido às velocidades do vento que foram mais elevadas no primeiro dia.

Na terça-feira à tarde, iniciou-se a descarga de fosforite da Síria. O vento, que soprou predominantemente de Sudoeste até 3ª feira às 21:00, mudou a sua direção para

Noroeste, o que poderá ter contribuído para a mudança de registo de concentrações mais elevadas do ponto B para o ponto A. As concentrações de PM10 mais elevadas, medidas durante a 1ª campanha de amostragem, foram registradas para este material (1131 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no ponto B).

A movimentação de fosforite de Marrocos começou 5ª feira às 08:00. Excepto na 5ª feira de manhã, os ventos sopraram predominantemente de Noroeste, sendo as concentrações mais elevadas registadas no ponto A. A concentração máxima medida para este material foi de 506 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Com o objetivo de compreender melhor a relação entre os valores medidos e as condições meteorológicas desenharam-se rosas de poluição, relativas aos valores medidos ao longo do período de descarga de cada material – adubo, fosforite da Síria e fosforite de Marrocos. A Figura 4.6 mostra as rosas de poluição obtidas.

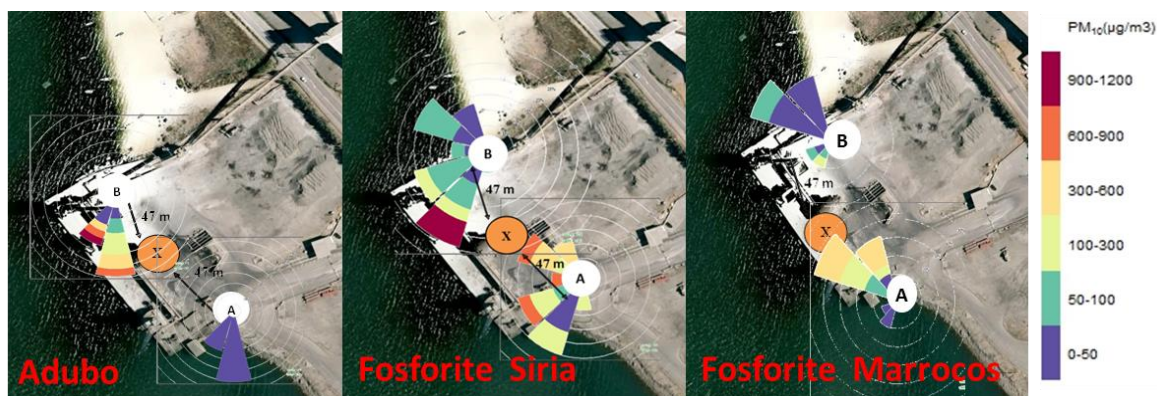


Figura 4.6 - Rosas do poluente PM10 correspondente ao manuseamento de adubo, fosforite da Síria e fosforite de Marrocos, na 1ª campanha de amostragem.

Os valores mais elevados de PM medidos no ponto A ocorreram com ventos do 4º quadrante, enquanto no ponto B os valores mais elevados estão relacionados com ventos do 3º quadrante, o que indica uma clara influência das emissões fugitivas da descarga dos diferentes materiais nos valores de PM amostrados. Apesar de inferior, deve ainda referir-se o potencial contributo de outras fontes de PM, em particular no que se refere aos valores medidos no ponto A, com ventos do 3º quadrante (durante a descarga de adubo e de fosforite da Síria) e no ponto B, com ventos do 4º quadrante (durante a descarga de fosforite da Síria e de Marrocos).

A Figura 4.7 apresenta a variação das concentrações de PM10 ao longo da descarga de açúcar na 2ª campanha de amostragem e a Figura 4.8 mostra as rosas de PM obtidas para o período de amostragem.

Não foi possível obter informação da estação meteorológica instalada no local B, ao longo da 2ª campanha, tendo-se recorrido aos dados da estação meteorológica do Trem Naval.

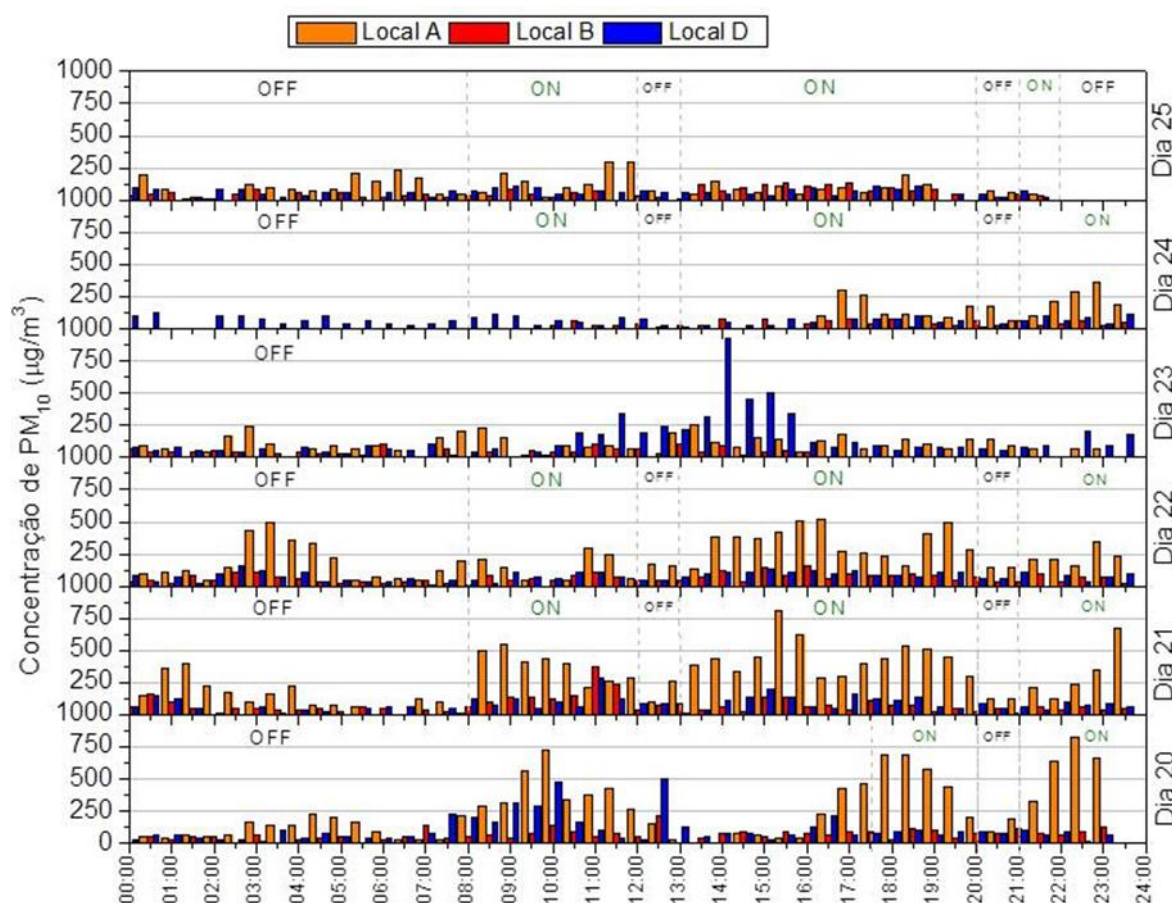


Figura 4.7 - Concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de PM10 medidas nos locais A, B e D durante a 2ª campanha, referente à descarga de açúcar.

Na Figura 4.7 é possível observar as concentrações de PM10 medidas em contínuo nos pontos A, B e D, a partir do dia 20 de Outubro (00:00) até ao dia 25 de outubro (00:00), referentes à descarga de açúcar. Antes da descarga de açúcar, produto alimentar, realizaram-se operações de limpeza no cais, que consistiram em molhar o pavimento e recolher as lamas resultantes. Estas operações decorreram no dia 20, nos períodos 8:00-12:00 e 13:40-15:50.

Durante os períodos da operacionalização da descarga do açúcar, registou-se um ligeiro aumento da velocidade do vento, relativamente à 1ª campanha, acompanhado por um aumento das concentrações de PM10.

A operação de descarga de açúcar começou quinta-feira (dia 20) às 17:30 tendo o vento soprado predominantemente do Nordeste. Nos dias 21 e 22 a descarga decorreu entre as 8:00 e as 24:00, com interrupções entre as 12:00 e as 13:00 e entre as 20:00 e as 21:00.

Durante o período noturno dos dias 21 e 22, sem operações no porto, foram registadas concentrações muito elevadas no ponto A, devido à ressuspensão de materiais anteriormente manipulados e depositados nas estruturas e no pavimento do porto. Ao contrário do esperado, no dia 23 (na ausência de operações no porto) as concentrações mostraram-se elevadas, principalmente no local D, tendo-se registado o valor de PM10 mais elevado de toda a campanha: $928 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De referir que, para além do local D estar localizado junto a uma pilha de pirite, a velocidade do vento medida neste dia foi a mais elevada da campanha ($18 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

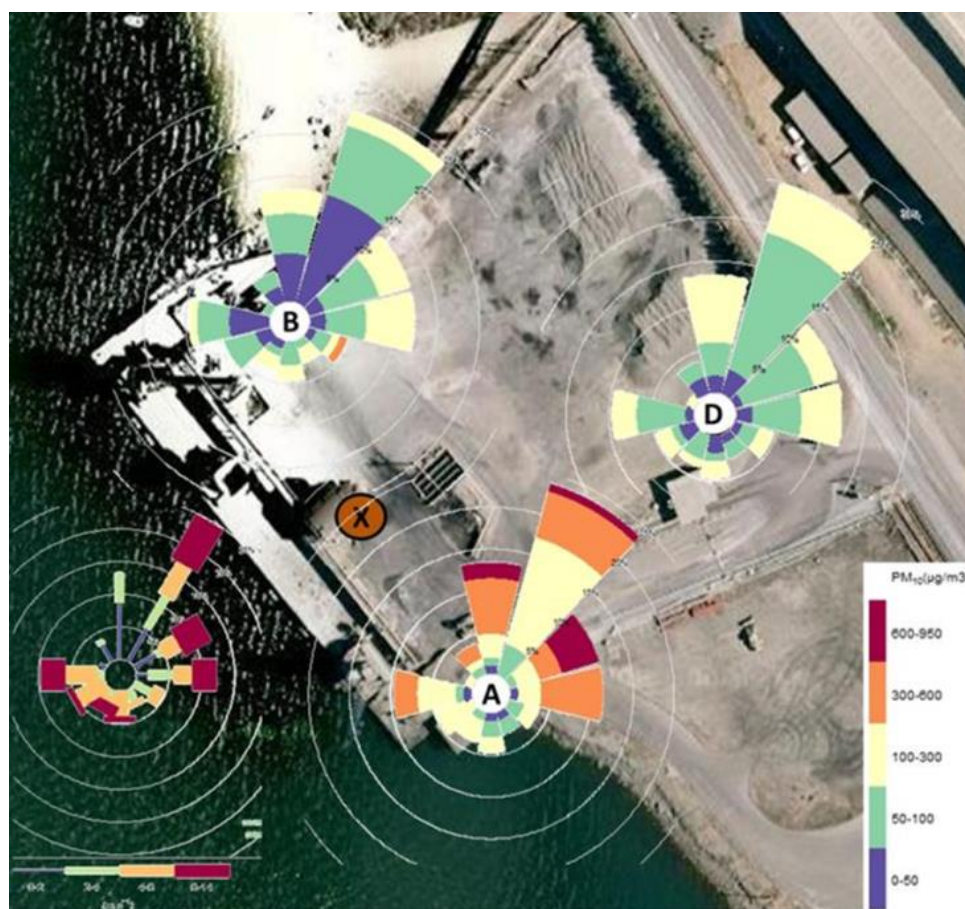


Figura 4.8 - Rosas do poluente PM10 correspondentes ao manuseamento de açúcar, na 2ª campanha de amostragem.

As rosas de PM relativas à 2ª campanha são muito diferentes das rosas obtidas para a 1ª campanha. Os valores mais elevados de PM ocorrem com ventos do 1º quadrante, não sendo notório o contributo das emissões fugitivas durante a descarga do açúcar.

Apesar da baixa velocidade do vento medida, as elevadas concentrações no ponto A (Figura 4.8), podem ser explicadas pela circulação de veículos pesados.

Em suma, verifica-se que a direção e a velocidade do vento, bem como o tipo de material manuseado, são fatores determinantes na dispersão do material particulado, sendo importante para a avaliação e caracterização de emissões fugitivas a realização de medições paralelas, utilizando vários amostradores em torno da fonte de emissão. Constata-se ainda que, em períodos de não operação, as concentrações de PM₁₀ poderão ser elevadas devido à ressuspensão de poeiras depositadas no pavimento do porto, pelo que é recomendável a sua limpeza após as operações.

4.4 Composição de PM durante as operações no porto

Os amostradores Gent foram utilizados com o objetivo de estudar as características químicas do PM amostrado durante o manuseamento de cada material.

Para além da caracterização química das partículas, na 1ª campanha efetuou-se a caracterização química do material manuseado. Após a recolha dos materiais no local, foram compactados em pastilhas e analisadas pelas técnicas de k_0 -INAA e PIXE.

Na Tabela 4.3 apresenta-se uma descrição comparativa entre a composição química do material manuseado e a do aerossol amostrado na 1ª campanha.

Tabela 4.3 - Concentração (mg.kg⁻¹) de elementos químicos no material manuseado e no aerossol.

Elemento	Material a granel (mg.kg ⁻¹)						Aerossol (mg.kg ⁻¹)																	
							PM2,5						PM2,5-10						PM10					
	Adubo		Fosforite Síria		Fosforite Marrocos		Adubo		Fosforite Síria		Fosforite Marrocos		Adubo		Fosforite Síria		Fosforite Marrocos		Adubo		Fosforite Síria		Fosforite Marrocos	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Al	350	40	1100	280	4000	150	6700	11000	6300	3300	6600	4900	3100	2100	2200	1800	3700	900	8200	12000	7400	5300	10000	5400
As	13,7	2,30	2,26	0,36	17,7	3,31	14,1	6,69	13,5	1,18	15,2	5,94	7,81	6,77	2,81	3,36	7,65	6,68	9,64	7,55	7,30	7,00	12,7	6,94
Br	41,4	1,50	2,11	0,17	2,10	0,47	1900	1300,0	280	200	680	540	430	380	240	180	310	220	2300	1600	470	350	650	660
Ca	53000	32000	300000	5000	300000	180	530000	600000	120000	63000	81000	65000	140000	41000	120000	38000	94000	56000	420000	600000	230000	76000	170000	120000
Ce	90,3	7,70	29,6	2,91	66,2	2,79	34,9	11,4	42,8	14,2	60,9	43,1	19,1	6,08	19,0	2,84	10,0	6,08	14,8	20,8	10,3	17,7	25,3	41,3
Cl	32,4	8,20	910	134,00	354	27,0	17000	9600	2100	2400	2300	720	170000	90000	18000	16000	23000	14000	180000	95000	20000	17000	25000	14000
Co	6,41	0,36	0,57	0,46	0,61	0,14	12,3	10,5	21,6	27,8	8,77	5,70	10,0	3,60	4,43	5,20	4,39	3,04	12,8	3,86	13,0	20,3	8,04	4,63
Cr	1,66	0,11	170	37,80	446	3,66	1100	1100	250	120	360	140	18,9	10,0	220	48,0	180	160	940	1100	390	220	480	280
Cu	99,7	0,79	<LD	-	29,7	1,45	860	640	870	1100	970	520	250	170	100	44,0	530	340	700	610	340	710	1000	940
Fe	42000	5800	1200	60,9	1800	130	47000	65000	5500	3900	18000	27000	13000	4600	2700	2500	6400	5700	59000	68000	7300	34000	24000	33000
K	16000	230	230	160	600	130	170000	260000	4800	4700	9700	12000	39000	37000	1100	1700	5100	2600	210000	280000	3700	4400	11000	11000
Mn	15,6	0,25	6,90	1,21	16,6	1,47	930	670	31,1	7,00	600	590	90,4	130	44,7	26,0	140	110	510	660	40,2	40,0	390	500
Na	7700	290	3600	40,0	5500	44,0	47000	22000	17000	10000	38000	44000	83000	19000	18000	12000	19000	18000	120000	47000	29000	21000	44000	50000
Ni	4,46	0,17	45,7	2,48	94,8	2,30	470	63,0	17,9	16,0	400	600	120	98,0	19,1	18,0	85,3	69,0	360	270	18,5	30,0	390	530
P	89,2	13,4	98000	1600	98000	310	16000	6100	42000	25000	21000	45000	24000	22000	32000	12000	26000	130000	20000	27000	75000	28000	47000	38000
Pb	8,90	0,64	22,7	10,7	52,8	4,35	1100	220	250	160	1800	1700	580	540	120	94,0	280	230	1300	1000	250	270	1400	1800
S	300	15,8	4000	430	4854	75,2	19000	4600	21000	12000	31000	19000	22000	16000	3600	1700	6400	2300	41000	19000	25000	13000	37000	20000
Sb	6,30	1,58	0,67	0,11	2,33	0,31	8,49	5,50	11,7	20,0	52,6	4,52	5,22	31,8	1,50	0,046	31,3	27,8	6,53	30,8	12,2	20,0	29,6	27,3
Sc	4,29	0,17	2,59	0,078	9,65	0,29	2,69	1,36	2,50	0,80	0,77	0,12	1,71	1,32	4,27	2,52	4,90	1,17	1,75	1,82	2,25	2,25	3,40	2,52
Si	830	36,2	25000	680	20000	190	13000	13000	47000	23000	23000	7900	15000	16000	27000	11000	20000	7800	23000	22000	74000	29000	44000	13000
Sm	4,96	4,91	3,40	0,86	17,5	4,21	2,33	0,84	1,71	0,94	1,10	0,19	60,2	1,39	1,54	0,32	3,67	1,24	20,8	6,57	1,37	0,91	2,01	2,01
Ti	13,2	0,30	79,7	14,5	268	5,52	2500	120	90,2	92,9	220	110	85,0	99,0	55,0	17,0	140	190	850	1300	48,6	90,0	81,4	200
U	39,9	2,17	62,5	1,48	131	3,51	25,5	8,31	25,7	14,1	5,00	1,87	26,8	24,1	34,1	2,68	54,7	21,7	13,0	20,4	24,2	15,5	37,3	31,8
V	<LD	-	136	6,72	378	4,01	890	200	250	180	130	140	<LD	-	120	99,0	210	160	300	470	210	170	140	240
Zn	12,1	0,30	330	6,80	358	3,29	5900	5000	620	500	2900	3400	1300	1400	420	200	650	430	7000	5600	840	630	3500	3700

LD – limite de deteção; DP – desvio padrão

Da análise da Tabela 4.3 verifica-se que os elementos medidos em maior concentração no adubo foram Ca (5,3%), Fe (4,2%), K (1,6%) e Na (0,7%). Na fosforite os elementos que se apresentaram em maior percentagem foram Ca (30%), P (9,8%) e Si (2,5% na fosforite da Síria e 2,0% na fosforite de Marrocos). Vários trabalhos têm identificado estes elementos como comumente encontrados em amostras de adubo e fosforite (*e.g.* Pantelica *et al.*, 1997 e Ogunleye *et al.*, 2002). A Tabela 4.3 mostra que, para além destes elementos maioritários, estão presentes nos materiais analisados metais pesados tóxicos, como As, Cr, Ni, Pb e V, e elementos radioativos, como o Urânio (U). Alguns investigadores já demonstraram preocupação relativamente à composição da fosforite, devido ao seu uso na produção de fertilizantes de fosfato, o que pode implicar contaminação do ar, solo, água e cadeia alimentar (Carnelo *et al.*, 1997; Pantelica *et al.*, 1997; Ogunleye *et al.*, 2002; Sabiha- J. *et al.*, 2009).

A fosforite proveniente de Marrocos é a que contém níveis mais elevados de U, atingindo um valor de $131 \pm 3,51 \text{ mg.kg}^{-1}$, a fosforite da Síria atinge a concentração de $62,5 \pm 1,48 \text{ mg.kg}^{-1}$ e o adubo $39,9 \pm 2,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Almeida *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012).

As concentrações elementares nas partículas finas e grosseiras, recolhidas durante os processos de manuseamento dos vários materiais no porto, são apresentadas na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5, respetivamente.

Os resultados demonstram que a natureza do material manuseado tem uma grande influência na composição química de PM_{2,5} e PM_{2,5-10}. O material particulado amostrado durante os dias em que não houve operações (referências 1 e 2) reflete a origem natural (principalmente água do mar) e de fontes locais antropogénicas.

Tabela 4.4 - Concentração (ng.m⁻³).de elementos químicos nas partículas finas (PM_{2,5}) amostradas durante as diferentes operações no terminal portuário.

PM_{2,5}													
Elemento	1ª Campanha porto (Valor ± DP)				2ª Campanha porto (Valor ± DP)								
	Referência 1	Adubo	Fosforite Síria 1	Fosforite Marrocos	Referência 2	KCl	Açúcar	Fosforite+ Pirite	Fosforite Síria 2	Fosforite+ Pirite+Antracite	Pirite + Antracite	Limpeza do cais	KHCO₃
Al	100 ± 8,5	130 ±220	370 ±300	230 ± 200	58 ± 30	235 ± 166	90 ± 52	187 ± 121	307 ± 223	316 ± 275	144 ± 91	112 ± 108	68 ± 91
As	0,088 ±0,12	0,18 ±0,24	0,23 ±0,41	0,083 ± 0,14	1,16 ± 1,25	21 ± 32	0,014 ±0,002	4,1± 2,9	4,0 ±0,70	17 ±9,8	73 ± 96	2,3 ±1,2	1,0 ± 1,4
Br	1,5 ±0,61	38 ±33	10,0 ±5,6	9,4 ± 11,0	5,2 ± 4,8	23 ± 23	5,1 ± 4,5	6,3 ± 1,6	2,8 ± 2,7	10 ± 11	4,1 ± 2,7	5,2 ± 5,4	5,3 ± 2,7
Ca	110 ±34	13000 ±14000	10000 ±15000	5500 ± 8800	123 ± 130	937 ± 671	490 ± 440	10102 ± 2566	13152 ± 7680	16634 ± 9740	1285 ± 1242	2811 ± 2333	421 ± 674
Ce	0,19 ±0,030	0,31 ±0,52	0,50 ±1,2	1,0 ± 1,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,64 ± 1,1	0,77	<LD	<LD
Cl	28 ±1,7	360±280	62 ±64	100 ± 120	16,2 ± 3,3	200 ± 185	153 ± 123	7,7	22 ± 20	121 ± 108	138 ± 106	16 ± 9,5	468 ± 180
Co	0,093 ±0,016	0,093±0,10	0,32 ±0,50	0,10 ± 0,12	0,060 ± 0,016	0,24 ± 0,30	0,24 ± 0,37	2,3 ± 0,004	4,70 ± 0,88	<LD	1,3 ± 0,87	0,5	0,20 ± 0,13
Cr	0,82 ±0,59	26 ±27	23 ±32	15 ± 22	1,1 ± 0,23	1,7	1,6 ± 0,64	24 ± 4,8	32 ± 12	41 ± 21	4,3 ± 4,9	7,8 ± 8,7	1,4 ± 0,70
Cu	<LD	20 ±18	13 ±24	14 ± 15	6,2 ± 4,7	183 ± 241	6,0 ± 3,4	28 ± 6,1	16	28 ± 25	111 ± 113	8,1	31 ± 26
Fe	73 ±13	1100 ±1500	390 ±380	530 ± 640	191 ± 154	13070 ± 20577	526 ± 481	2002 ± 1760	829 ± 176	3472 ± 2895	4070 ± 6715	944 ± 904	481 ± 748
K	61 ±12	4100 ±6000	200 ±130	270 ± 270	164 ± 37	540 ± 307	136 ± 86	204 ± 14	222 ±97	207 ± 181	100 ± 102	178 ± 79	29 ± 9,4
La	0,048 ±0,16	<LD	<LD	<LD	0,12 ± 0,067	0,41 ± 0,34	0,22	1,4 ± 0,21	3,1 ± 0,89	335 ± 568	0,12 ± 0,078	0,62	0,22 ± 0,10
Mn	1,7 ±0,091	22 ±17	20 ±39	7,0 ± 11	3,2 ± 2,4	65 ± 86	3,5 ±1,5	9,2 ± 12	9,6 ± 6,2	13± 15	24 ±34	2,8	2,3 ± 2,4
Na	680 ±17	740 ±260	690 ±210	460 ± 580	234 ± 106	392 ± 179	-	224 ± 52	659 ± 55	303 ± 75	864 ± 1100	274 ± 63	705 ± 47
Ni	2,2 ±0,16	9,4 ±5,8	2,4 ±3,6	7,3 ± 12	3,5 ± 2,9	-	2,3 ±1,7	3,3± 0,44	4,6 ± 0,63	7,2 ± 3,1	13 ± 19	2,5	1,4 ± 1,5
P	5,5 ±7,8	400 ±220	3800 ±5800	1700 ± 3000	11 ± 5,1	99 ± 8,7	127 ± 74	3167 ± 1177	4240 ± 3204	5083 ± 3371	117 ± 114	716 ± 607	137 ± 122
Pb	4,0 ±0,81	21 ±6,7	15 ±4,0	28 ± 37	10 ± 2,1	770 ± 1077	17 ±15	89 ± 83	45 ± 18	125 ± 118	209 ± 273	29 ± 27	18 ± 26
S	1100 ±54	380 ±210	870 ±190	850 ± 360	449 ± 244	1392 ± 387	349 ± 286	510 ± 47	1112 ± 470	377 ± 138	232 ± 148	383 ± 49	228 ± 52
Sb	0,36 ±0,51	0,14 ±0,18	0,52 ±0,93	0,15 ± 0,37	0,93 ± 0,50	8,3 ±11	0,027 ± 0,024	2,6 ± 1,2	3,7 ± 0,24	572 ± 969	4,4	3,2	0,88 ±0,74
Sc	0,0076 ±0,011	0,024 ±0,043	0,044 ±0,086	0,0022 ± 0,0054	0,012 ± 0,007	0,067 ± 0,035	0,078 ± 0,015	<LD	0,10 ± 0,016	23 ± 32	0,11 ± 0,15	0,076 ± 0,022	0,017 ± 0,014
Si	410 ±35	290 ±290	3900 ±5800	1200 ± 1700	189 ± 108	514 ± 320	221 ±223	4471 ± 1640	6205 ± 4388	7057 ± 4534	655 ± 511	1282 ± 1009	145 ± 137
Sm	0,0089 ±0,013	0,021 ±0,035	0,040 ±0,066	0,0031 ± 0,0076	0,019 ± 0,007	0,068 ± 0,052	<LD	<LD	0,28	3,2	<LD	0,14	0,041
Ti	5,1 ±0,084	60 ±13	7,6 ±14	4,7 ± 12	5,2 ± 3,2	24 ± 25	5,9 ± 3,0	13 ± 5,0	8,7 ± 3,0	24 ± 17	8,9 ± 6,4	14 ± 13	2,0
U	<LD	0,23 ± 0,38	0,64 ±1,1	0,014 ± 0,035	<LD	<LD	1,66	3,5 ± 0,80	7,6 ± 3,5	23± 24	<LD	0,54	0,18
V	6,0 ±2,6	22 ± 11	9,7 ± 11	8,4 ± 16	9,5 ± 7,8	5,7 ± 2,4	8,0 ±5,0	20 ± 1,8	29 ± 4,7	29 ± 17	5,6 ± 3,2	7,1 ± 4,5	3,7 ± 1,4
Zn	3,7 ±0,32	120 ± 130	22 ± 28	76 ± 74	26 ± 7,7	227 ± 359	13 ±11	53 ± 28	56 ± 8,6	74 ± 47	93 ± 122	24 ± 13	11 ± 15

LD – limite de deteção; DP – desvio padrão

Tabela 4.5 - Concentração (ng.m⁻³) de elementos químicos nas partículas grosseiras (PM_{2,5-10}) amostradas durante as diferentes operações no terminal portuário.

PM _{2,5-10}													
Elemento	1ª Campanha porto (Valor ± DP)				2ª Campanha porto (Valor ± DP)								
	Referência 1	Adubo	Fosforite Siria 1	Fosforite Marrocos	Referência 2	KCl	Açucar	Fosforite+ Pirite	Fosforite Siria 2	Fosforite+ Pirite+Antracite	Pirite + Antracite	Limpeza do cais	KHCO ₃
Al	240 ± 150	280 ± 430	430 ± 450	370 ± 540	289 ± 253	639 ± 362	222 ± 187	1659 ± 945	1635 ± 1248	1391 ± 1192	315 ± 244	598 ± 295	498 ± 654
As	0,25 ± 0,20	0,18 ± 0,00087	0,92 ± 2,0	0,10 ± 1,5	1,5 ± 1,2	64 ± 100	6,5 ± 5,5	93 ± 99	6,9 ± 3,2	10 ± 12	22 ± 0,35	17	20 ± 33
Br	3,9 ± 0,92	14 ± 7,3	24 ± 6,5	13 ± 4,0	41 ± 83	89 ± 53	13 ± 8,1	64 ± 90	16 ± 3,3	47 ± 64	175 ± 333	6,9 ± 5,4	14 ± 11
Ca	870 ± 590	20000 ± 22000	27000 ± 29000	14000 ± 23000	1679 ± 1287	4036 ± 2887	2592 ± 1790	84677 ± 43725	83430 ± 55837	63677 ± 49720	8527 ± 8471	12327 ± 8775	6054 ± 9861
Ce	<LD	0,35 ± 0,0024	3,1 ± 7,5	1,0 ± 2,3	0,76 ± 0,23	1,8 ± 0,45	0,29 ± 0,30	<LD	7,9 ± 1,9	<LD	2,3	2,8 ± 0,79	2,8
Cl	1700 ± 1000	9400 ± 6900	1900 ± 1300	1100 ± 360	299 ± 169	13588 ± 6268	3293 ± 2495	851 ± 579	779 ± 403	1349 ± 1272	2540 ± 1099	741 ± 301	3947 ± 974
Co	<LD	0,22 ± 0,00027	0,39 ± 0,51	0,25 ± 0,23	0,36 ± 0,26	11 ± 12	0,37 ± 0,30	9,3 ± 9,7	1,1 ± 0,45	3,6 ± 3,6	5,6 ± 10	0,95 ± 0,89	15 ± 2,4
Cr	0,59 ± 0,84	4,6 ± 0,00	62 ± 71	33 ± 66	1,8 ± 0,42	1,5 ± 0,036	4,7 ± 2,8	189 ± 91	199 ± 136	179 ± 155	28 ± 51	26 ± 26	5,0 ± 7,1
Cu	<LD	10 ± 3,7	29 ± 52	10 ± 11	38 ± 32	650 ± 836	29 ± 18	580 ± 761	38 ± 25	288 ± 365	533 ± 788	47 ± 46,2	112 ± 127
Fe	190 ± 78	1200 ± 1300	730 ± 850	540 ± 680	1076 ± 873	49797 ± 77701	2520 ± 2299	61803 ± 79730	4771 ± 1698	24016 ± 29512	37962 ± 60902	4558 ± 5456	9330 ± 15831
K	170 ± 130	5400 ± 9000	200 ± 330	500 ± 840	226 ± 170	10645 ± 5060	314 ± 204	1226 ± 517	816 ± 540	660 ± 417	881 ± 1051	585 ± 408	246 ± 248
La	0,35 ± 0,49	0,34 ± 0,0017	2,3 ± 4,8	3,4 ± 5,8	0,38 ± 0,27	1,5 ± 1,2	0,59 ± 0,53	13 ± 1,3	7,4 ± 4,4	1,7 ± 1,5	<LD	2,3	2,2 ± 3,0
Mn	3,8±1,5	7,1 ± 11	42 ± 66	6,3 ± 8,8	8,9 ± 5,3	61 ± 83	195 ± 489	14 ± 0,52	19 ± 11	56 ± 81	318 ± 394	13 ± 9,7	55 ± 77
Na	2200 ± 1100	2900 ± 3,4	1600 ± 1300	940 ± 630	527 ± 102	3842 ± 2202	2912 ± 2206	1965±265	1371 ± 484	950 ± 225	1596 ± 717	872	11881 ± 15033
Ni	0,74 ± 0,98	4, 6 ± 2,5	10 ± 15	5,4 ± 9,2	1,0 ± 0,64	-	2,4 ± 2,8	25 ± 9,9	32 ± 24	51 ± 60	122 ± 184	8,0 ± 3,5	4,5 ± 6,5
P	120 ± 170	4600 ± 5500	7300 ± 7700	4000 ± 7200	591 ± 643	7777 ± 13227	419 ± 366	21537 ± 9948	21464 ± 16888	8708 ± 8725	60 ± 56	1371 ± 1785	773 ± 1303
Pb	1,6 ± 0,59	19 ± 11	25 ± 9,3	14 ± 8,4	25 ± 14	1786 ± 2827	61 ± 51	2429 ± 3183	138 ± 51	933 ± 1248	539 ± 883	125 ± 154	285 ± 484
S	340 ± 220	2800 ± 4500	600 ± 420	530 ± 640	2,2 ± 1,7	34 ± 57	7,1 ± 15	0,27 ± 0,04	0,36 ± 0,16	0,35 ± 0,072	26 ± 34	1,2 ± 0,62	9,9 ± 12
Sb	<LD	0,10 ± 0,00075	0,31 ± 0,60	2,3 ± 3,3	1,1 ± 0,50	36 ± 52	2,3±2,0	63 ± 58	9,2 ± 8,0	4,8 ± 3,6	16 ± 22	4,7 ± 5,2	8,4 ± 14
Sc	<LD	0,063 ± 0,00030	0,48 ± 0,97	0,49 ± 0,80	0,078 ± 0,062	0,28 ± 0,18	0,067 ± 0,054	1,7 ± 0,093	1,1 ± 0,59	0,80 ± 0,32	0,18 ± 0,21	0,37 ± 0,014	0,15 ± 0,26
Si	1000 ± 610	2800 ± 4000	6600 ± 7800	2500 ± 4200	939 ± 831	1883 ± 1217	755 ± 711	29260 ± 12917	29215 ± 21732	20470 ± 13655	1397 ± 1431	4266 ± 2689	1179 ± 1972
Sm	<LD	0,54 ± 0,0010	0,23 ± 0,51	0,29±0,60	0,051 ± 0,035	0,26 ± 0,21	0,098 ± 0,067	2,9 ± 0,92	2,6	0,11	<LD	0,44	0,65
Ti	15 ± 9,1	20 ± 26	19 ± 32	16 ± 39	25 ± 23	76 ± 89	28 ± 7,2	228 ± 199	119 ± 86	154 ± 172	90 ± 33	90 ± 60	117
U	<LD	0,50 ± 0,0028	6,2 ± 14	6,2 ± 11	0,17 ± 0,057	<LD	0,76 ± 0,61	35 ± 2,2	18 ± 13	7,4	0,089	4	4,2
V	1,3 ± 0,37	<LD	26 ± 32	24 ± 49	4,01 ± 2,6	11 ± 11	7,6 ± 5,3	189 ± 116	145 ± 98	150 ± 136	9,7 ± 10	30 ± 18	15 ± 22
Zn	3,6 ± 1,7	61 ± 53	78 ± 89	41 ± 45	45 ± 15	831 ± 1307	46 ± 39	1145 ± 1304	239 ± 138	548 ± 617	317 ± 433	103 ± 66	179 ± 298

LD – limite de detecção; DP – desvio padrão.

Os elementos maioritários (concentrações $>1000 \text{ ng.m}^{-3}$) medidos no PM_{2,5} e PM_{2,5-10}, amostrados durante o manuseamento de adubo, foram Ca, Fe e K. Na fosforite os principais constituintes foram Ca, P e Si. Verificou-se que o manuseamento de adubo e fosforite origina um aumento significativo de Ca, P e Si em relação aos dias de referência, tal como esperado, devido à composição química destes materiais (ver Tabela 4.4). O manuseamento de cloreto de potássio (KCl) originou concentrações elevadas de Fe (13070 ng.m^{-3}), S (1392 ng.m^{-3}) e Ca (937 ng.m^{-3}) no PM_{2,5} e de Fe (49797 ng.m^{-3}), Cl (13588 ng.m^{-3}) e K (10645 ng.m^{-3}) no PM_{2,5-10}. O manuseamento deste material originou um aumento significativo de Cl e K, mas também de As, Cu, Fe, Na, Pb e Zn.

O aerossol amostrado durante o manuseamento de pirite e antracite apresentou concentrações elevadas de Ca, Fe e Si em ambas as frações, mas com concentrações superiores na fração PM_{2,5-10}. O manuseamento deste material implicou o aumento das concentrações de Br, Co, Mn e Ni na fração grosseira.

Relativamente ao açúcar, verificou-se um aumento significativo, em relação aos valores de referência, para os elementos As, Ca, Cl, Fe, Mn e P.

Os elevados níveis de concentrações elementares medidos no PM_{2,5} e PM_{2,5-10} durante as descargas de fosforite, pirite e antracite resultaram num aumento das concentrações de elementos, alguns deles potencialmente tóxicos, como Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, U e V.

4.5 Estimativa de emissões fugitivas

Nos inventários de emissão podem existir incertezas significativas, devido à falta de informação sobre os indicadores de atividade ou devido à utilização de fatores de emissão não adequados. Exemplos típicos de fontes de incertezas para as partículas são as emissões fugitivas provenientes da indústria, de fontes agrícolas, da ressuspensão de poeiras pelo vento, de emissões provocadas pelo tráfego não provenientes do escape, ou da queima de madeira ou carvão para aquecimento de residências familiares. De modo a contornar as limitações associadas à inventariação das emissões fugitivas de partículas, resultantes das operações portuárias, efetuou-se uma estimativa das emissões durante o manuseamento de material a granel, através da utilização de modelos de dispersão inversa e das medições efetuadas no terminal portuário.

4.5.1 Modelação de Dispersão Inversa

Os modelos de dispersão inversa (RDM, do inglês *Reverse Dispersion Model*) utilizam as concentrações de partículas medidas no ar ambiente, para determinar taxas de emissão.

Vrins e Schulze (1996), Martín *et al.* (2002, 2005, 2007), Cosemans e Mensink (2007, 2011) e Monfort *et al.*, 2011, por exemplo, aplicaram RDM na avaliação de emissões fugitivas. Apesar de constituírem uma boa base para estimar valores de emissão, quando existem múltiplas fontes, reações não lineares ou quando as posições das fontes não estão bem definidas, a aplicação destes modelos pode tornar-se um problema complexo (EEA, 2011).

Este trabalho envolveu uma metodologia, que recorre ao modelo MELPUFF (Martín *et al.*, 2002, 2005). Este modelo simula a dispersão de “puffs” de emissão, com base numa abordagem Lagrangeana (designando-se por “puff” uma libertação descontínua de poluentes). O MELPUFF assume que a contribuição de uma fonte para a concentração num recetor pode ser expressa como o produto entre a taxa de emissão da fonte e um fator de dispersão atmosférica (Henry *et al.*, 1984). As taxas de emissão variam com o tempo, dando origem a vários valores de concentração em locais diferentes (loais recetores). Este modelo de dispersão assume que é emitido um “puff” em cada intervalo de tempo, identificando cada “puff” e calculando a sua dispersão. Na Figura 4.9 ilustra-se a dispersão de um “puff” ao longo de um dado período de tempo.

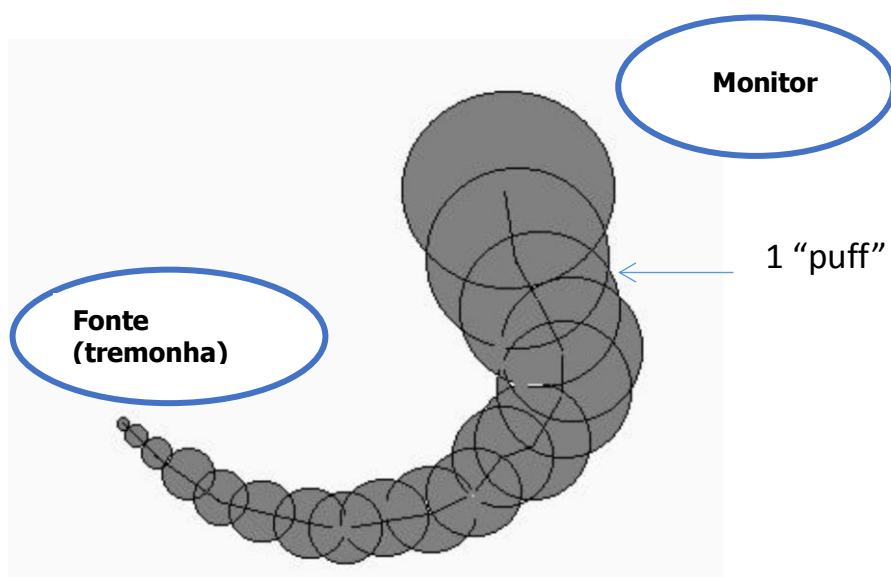


Figura 4.9 - Representação ilustrativa da dispersão do material a granel durante o manuseamento (Martín *et al.*, 2002).

O modelo assume que a concentração da partícula, C , medida pelo amostrador (i), no intervalo de tempo (t), pode ser representada por um sistema de equações lineares de

contribuições ($\alpha_{i,j,t}$) de “puffs” individuais (j), que têm impacto nos amostradores, localizados em diferentes pontos recetores.

$$C_{i,t} = \sum \alpha_{i,j,t} \cdot e_j \quad \text{Equação 4.1}$$

em que:

$\alpha_{i,j,t}$ - contribuição relativa do “puff” (j) para a concentração num dado recetor (i) no tempo (t);

e_j - quantidade de poluente contido num “puff” (j), relacionado com a emissão desse “puff”.

Como resultado obtém-se um sistema linear de equações, com mais equações do que variáveis desconhecidas, sendo possível estimar a taxa de emissão através da aplicação de técnicas matemáticas.

A modelação inversa baseia-se nos conceitos aplicados em modelos de recetor, utilizados para estimar a contribuição de diferentes fontes para a concentração de poluente medido num recetor (Henry *et al.*, 1984, 1987 e 1991; Dzubay *et al.*, 1984; Gebhart e Malm, 2000; Green e Tombach, 2000).

4.5.2 Aplicação do MELPUFF ao terminal portuário

Após a análise das operações habituais no terminal portuário seleccionado e dos valores medidos no decorrer das duas campanhas de amostragem, seleccionou-se uma série de operações para a aplicação do modelo RDM – o MELPUFF. Para a área em estudo, o MELPUFF necessita dos seguintes dados de entrada:

- topografia, uso do solo, volumetria de edifícios;
- valores de concentração de fundo de PM10;
- dados meteorológicos;
- valores de concentração de PM10, de pelo menos 2 amostradores.

Para além da informação sobre as características do domínio de simulação, como a topografia ou o uso do solo, e da informação sobre os valores de concentração de fundo, que foram estimados com base nas medições de PM10 na estação de monitorização de fundo Fernando Pó, da rede de monitorização gerida pela CCDR-LVT, os restantes dados foram obtidos no decorrer das campanhas experimentais.

Antes de iniciar a simulação em modo dispersão inversa, foi necessário identificar um período de tempo em que o local de amostragem fosse claramente afetado pelas emissões fugitivas provenientes da descarga de material a granel. Com base na

observação das Figura 4.5 e Figura 4.7, identificou-se o período de descarga de fosforite de Marrocos como um período em que as suas emissões afetaram os valores medidos no ponto B. O modelo foi aplicado em modo dispersão considerando a emissão “fictícia” de um traçador ao longo do período de descarga da fosforite de Marrocos. Considerou-se que o “puff” emitido a cada 10 s correspondia a uma emissão de 10 g. Na Figura 4.10 apresentam-se as isolinhas de concentração calculadas pelo modelo, para as 8 horas de simulação.

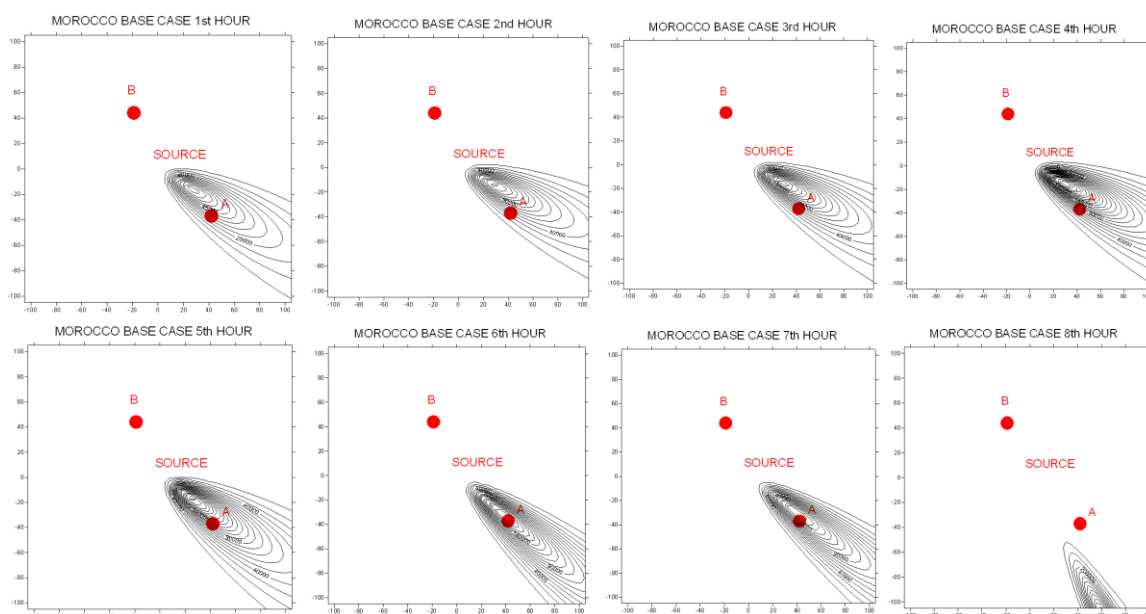


Figura 4.10 – Dispersão de um traçador associado à emissão de PM por uma descarga do material fosforite proveniente de Marrocos, durante as 7 h de descarga.

Conforme se verifica da análise da Figura 4.10, o monitor A é afetado pelas emissões geradas pela descarga do material, durante 7 h de amostragem. Foi esse o período considerado para a simulação em modo inverso e consequente estimativa da taxa de emissão. Consideraram-se as seguintes condições:

- tempo de operação: 7 h de descarga;
- material: fosforite de Marrocos no dia 27/05/2010 referente à 1ª campanha;
- modo de transporte: uso de tremonha.

Na Tabela 4.6 apresentam-se as condições de simulação, para cada hora, bem como a taxa de emissão calculada para a descarga de fosforite de Marrocos ocorrida no terminal portuário.

Tabela 4.6 - Condições de simulação e valores estimados de emissão de PM associada à descarga de fosforite de Marrocos.

Horas de operação	Monitor A ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tempo de descarga (s)	Velocidade do vento (m.s^{-1})	Direção do vento °	Classe Pasquill	Fator de emissão Kg.h^{-1}
1	132	2100	0,83	301	2	0,17
2	198	2250	0,76	296	2	0,36
3	273	2400	0,77	298	2	0,43
4	348	2550	0,69	297	2	0,52
5	433	2700	0,89	304	2	0,58
6	475	2850	0,85	310	3	0,52
7	481	3000	0,68	307	3	0,36

A determinação das classes de estabilidade atmosférica foi efetuada a partir dos dados de insolação (ou radiação solar incidente) e da velocidade do vento (ver Tabelas 4.7 e 4.8).

Tabela 4.7 – Classes de insolação em função da radiação solar incidente (Martín *et al.*, 2002).

Radiação Solar (W.m^{-2})	Insolação	Classe de insolação
$R > 917,1$	Forte	4
$567,9 < R < 917,1$	Moderada	3
$231,4 < R < 567,95$	Instável	2
$20 < R < 231,35$	Muito instável	1
$R < 20$	Noite	0

Tabela 4.8 – Critério de atribuição das classes de estabilidade (Martín *et al.*, 2002).

Velocidade do vento (m.s^{-1})	Índice de radiação				
	4	3	2	1	0
$V < 0,5$	1	1	2	3	7
$0,5 < V < 1,5$	1	2	2	3	6
$1,5 < V < 2,5$	1	2	3	4	6
$2,5 < V < 3,5$	2	2	3	4	5
$3,5 < V < 4,5$	2	3	3	4	5
$4,5 < V < 5,5$	3	3	4	4	4
$V > 5,5$	3	4	4	4	4

Os valores estimados foram comparados com valores de emissão calculados com base nos fatores de emissão AP-42 da US-EPA (US-EPA, 1995a) (ver Figura 3.17).

$$E = k. (0,0016). \frac{v/2,2^{1,3}}{M/2^{1,4}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde

E - fator de emissão (kg.t^{-1});

K – constante relativa ao tamanho da partícula (kg.t^{-1})

u - velocidade média do vento (m.s^{-1})

M – humidade do material (%)

A Tabela 4.9 compara os resultados obtidos para a taxa de emissão, estimados pelo modelo MELPUFF e pela fórmula AP-42.

Tabela 4.9 - Taxas de emissão (kg.h^{-1}) estimadas pelo modelo MELPUFF e pela aplicação de fatores de emissão.

Data	Modelo Taxas de emissão (kg.h^{-1})	Fórmula AP-42 para H=20% Taxas de emissão (kg.h^{-1})	Cálculo da diferença das Taxas de emissão %
27/05/2010 14:00	0,170	1,023	143%
27/05/2010 15:00	0,356	0,905	87%
27/05/2010 16:00	0,428	0,920	73%
27/05/2010 17:00	0,523	0,797	42%
27/05/2010 18:00	0,578	1,123	64%
27/05/2010 19:00	0,519	1,054	68%
27/05/2010 20:00	0,361	0,792	75%

Verifica-se que as taxas de emissão estimadas pela fórmula AP-42 dão resultados mais elevados do que os apresentados pelo modelo MELPUFF. A fórmula AP-42 é utilizada para a estimativa de emissões de materiais sólidos a granel, mas não reflete as condições únicas das instalações abertas, como as dos terminais portuários. Devem ainda referir-se os valores relativamente baixos de velocidade do vento, que não propiciam a emissão e transporte das poeiras fugitivas.

Para complementar a estimativa das emissões fugitivas, realizou-se uma análise de sensibilidade, que contribuiu para: 1) avaliar o impacto que as diferentes variáveis de entrada podem ter na estimativa das taxas de emissão; 2) identificar ações de mitigação para reduzir as emissões nos portos.

Na Tabela 4.10 estão representadas as alterações de algumas variáveis de entrada, relativamente à situação base para a qual foram calculadas as taxas de emissão. Apresentam-se também as taxas de emissão resultantes.

Tabela 4.10 - Análise de sensibilidade relativamente a algumas variáveis de entrada no modelo MELPUFF.

Condições base versus alterações consideradas		Intervalo dos fatores de emissão (kg.h ⁻¹)	% Erro Relativo (correspondente a n= 7)
Base*	Base*	(0,17-0,58)	-
Altura do funil de carga	H=6 m	(0,15-0,52)	13%
	H=8m	(0,19-0,66)	17%
σ_x = diâmetro horizontal do "puff" (m); σ_z = diâmetro vertical do "puff" (m)	$\sigma_x=2$ m ; $\sigma_z=1,5$ m	(0,18-0,60)	4%
	$\sigma_x=1$ m; $\sigma_z=0,5$ m	(0,16-0,54)	3%
Classe de Estabilidade	diminuição de 1 classe	(0,26-0,92)	43%
Direção Do Vento	Direção Vento -10	(0,43-1,77)	158%
	Direção Vento +10	(0,16-2,09)	82%
	Direção Vento -5	(0,24-0,84)	42%
	Direção Vento +5	(0,15-0,86)	26%

*Base: H=7 m; $\sigma_x = 1,5$ m e $\sigma_y = 1,0$ m

Os resultados da análise de sensibilidade indicam que a estabilidade atmosférica e a direção do vento são as variáveis mais relevantes, para as quais se verifica que qualquer pequena variação faz alterar bastante os valores de taxa de emissão. As direções do vento mais sensíveis corresponderam à variação de $\pm 10^\circ$. As alterações das classes de estabilidade consistiram em diminuir o valor da classe para a unidade inferior à pré-determinada.

Finalmente, a aplicação da modelação inversa e os seus resultados poderiam ter beneficiado de uma programação da campanha de amostragem ligeiramente diferente, nomeadamente que tivesse incluído a existência de pelo menos 2 monitores de PM10 de elevada resolução temporal (segundos), idealmente 3, instalados em locais a favor da direção do vento, de forma a recolher as partículas emitidas pela fonte. A existência de uma câmara de vídeo para gravar todas as operações durante a campanha também seria relevante na análise de informação.

4.6 Medidas de melhoria e mitigação em portos

A Associação Internacional de Portos (IAPH, do inglês *International Association of Ports and Harbours*) reconhece que os portos necessitam de adotar programas de ar limpo para um desenvolvimento sustentável da sociedade e reafirmam o seu compromisso de promover abordagens integradas, dado que os portos têm características diversas, onde existem grandes variações ao nível da poluição, fontes de emissão, diferentes condições geográficas e meteorológicas [URL23].

Devido às suas localizações próximas de áreas urbanas com elevada densidade populacional, os portos têm de encontrar o equilíbrio entre o desenvolvimento e a gestão

das atividades do porto e a qualidade de vida urbana e a preservação dos habitats naturais. Assim, o aumento do crescimento económico das atividades portuárias deve ter sempre em conta os limites ambientais.

As autoridades gestoras dos portos, conscientes do impacto das suas atividades, estão cada vez mais empenhadas em criar condições que permitam o desenvolvimento sustentável da atividade portuária e têm o ambiente como maior prioridade para a sua organização.

Os portos necessitam de uma política económica e ambiental que lhes permita ter as ferramentas para os desafios de amanhã [URL11] e a Comissão Europeia no seu comunicado de 2007, reconhece que existe uma necessidade de modernizar os portos no que respeita ao ambiente (Comissão das Comunidades Europeias, 2007).

A gestão dos problemas ambientais pode ser analisada em 3 perspetivas: i) área portuária (terra e mar); ii) interface barco e porto e iii) área marítima (fora da área portuária). Neste estudo apenas se analisaram as primeiras duas perspetivas, tendo-se verificado emissões fugitivas de PM significativas, associadas a diferentes operações de carga e descarga de materiais manuseados no terminal portuário selecionado.

Para assegurar os limites estabelecidos para as concentrações de partículas na atmosfera é imperativo a aplicação das Melhores Tecnologias Disponíveis (MTD) para o controlo da poluição. A necessidade de aplicação das MTD decorre do Artº2 (12) da Diretiva 2008/1/CE (Diretiva IPPC, do inglês *Integrated Pollution Prevention and Control*) que obriga ao licenciamento ambiental em condições baseadas nas MTD. A aplicação desta Diretiva conduziu à introdução de uma variedade de tecnologias para reduzir as emissões de poeiras difusas na gestão de matérias-primas, que inclui o armazenamento de sólidos a granel (humedecimento, criação de barreiras, cobertura parcial ou total), operações de poeiras (cobertura com sucção de ar e sistemas de filtros), e do transporte rodoviário interno (pavimentação e coberturas das áreas a carregar).

No porto selecionado identificaram-se as principais fontes de emissões fugitivas de partículas - ressuspensão causada pelo vento, manuseamento do material e movimento dos veículos - e propõem-se medidas de mitigação, por tipo de atividade.

4.6.1 Ações de mitigação

Manuseamento do material na carga/descarga

- Controlar a velocidade da deslocação da grua e o ângulo de abertura da garra, pois são importantes fatores que condicionam a emissão de PM.
- Assegurar que a descarga/carga de material é facilitada por trabalhadores da empresa que estejam familiarizados com os procedimentos de operação normal e de emergência.
- Aquando a descarga para veículo pesado, certificar-se que a área de carga/descarga drena para uma estrutura de contenção com capacidade equivalente ao maior vagão de veículo.
- Garantir que o nível de humidade do material manuseado está dentro dos limites de humidade de extinção da poeira, para evitar a criação de poeira; caso contrário interromper a descarga.
- Em condições atmosféricas desfavoráveis (vento e precipitação) suspender as operações de carga ou descarga.
- Pulverizar com água os equipamentos de receção de carga e o pavimento de forma a controlar a poeira gerada no processo de descarga.

Armazenamento

- Cobrir o material a granel armazenado.
- Adotar medidas para diminuir a ressuspensão de materiais acumulados em pilhas, tais como o uso de parapeitos na direção do vento ou a aplicação de produtos específicos para reduzir a ressuspensão (Grundnig *et al.*, 2006; Borrego *et al.*, 2007; Faschingleitner e Höflinger, 2011).
- Limitar a altura e inclinação das pilhas de armazenamento para reduzir o arrastamento da poeira pelo vento.
- Colocar as pilhas de material mais fino protegida por pilhas de material mais grosseiro.
- Construir quebra ventos naturais, através de plantação de árvores, apoiadas em postes (Borrego *et al.*, 2007). Alguns exemplos de espécies usadas são casuarina, criptomérica, e algumas variedades de cupressus.

Estradas e transporte de veículos

- Usar barreiras físicas, sinais de aviso, calços de roda ou bloqueio de freio de veículo. Por exemplo, o uso de alarme automático de sinalização de porta aberta dos vagões permite reduzir a quantidade de material que se deposita no percurso dos veículos de transporte pesado.
- Limpar regularmente as superfícies pavimentadas utilizando um aspirador de pó móvel/varredor mecanizado (Alastuey, 2007). Conforme se verifica na Figura 4.11, o pavimento no cais encontra-se coberto de material que propicia a emissão de PM.
- Usar jatos de água nas áreas de circulação de veículos pesados;
- Controlar a velocidade dos veículos no porto, geralmente são desejáveis velocidades inferiores a 40 km.h⁻¹.
- Implementar programas de educação dos motoristas (FMG, 2011).
- Usar lonas em veículos pesados para minimizar a perda de materiais durante o transporte.
- Instalar lava rodas para evitar o transporte de poeira e da lama.
- Isolar e pulverizar com um produto químico ou verniz químico todas as áreas que não são de acesso para veículos ou para construção [URL24] e (Alastuey, 2007).
- Restringir a entrada de veículos em certas partes da área portuária de forma a estabelecer zonas de baixas emissões e evitar a exposição dos trabalhadores a poeiras e matérias perigosos. Na Figura 4.12 verifica-se a existência de carros particulares na área de operações portuárias.

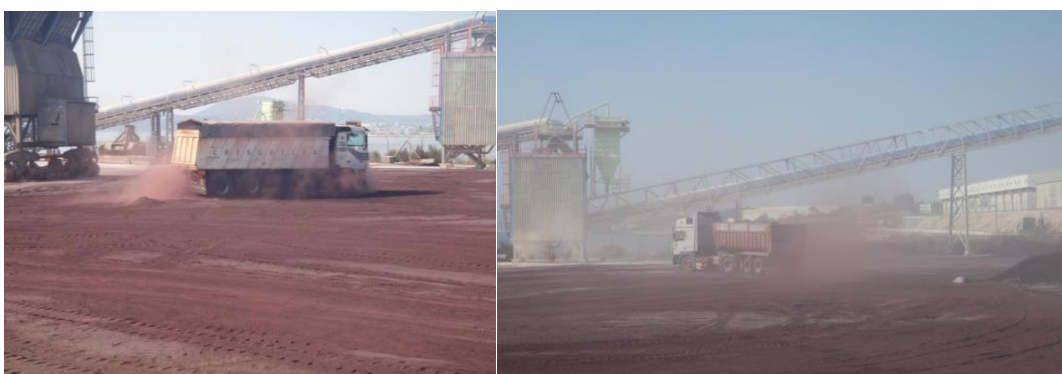


Figura 4.11- Piso do cais coberto de material poeirento no porto seleccionado.



Figura 4.12 - Observação de estacionamento de veículo automóvel junto à zona de operações portuárias.

4.6.2 Programas de monitorização da qualidade do ar

Segundo a ESPO, as emissões de poluentes atmosféricos resultantes das operações desenvolvidas nos portos, são a grande prioridade das autoridades portuárias [URL22]. Para avaliar o impacto que estas atividades têm, tanto para o interior das instalações portuárias como para as populações locais, é aconselhável a implementação de um Programa de Monitorização da Qualidade do Ar, que contemple um sistema de avaliação das concentrações de poluentes atmosféricos e de dados meteorológicos em tempo real. Este programa deverá permitir a implementação de um sistema de alerta, caso os valores limite sejam ultrapassados, o estabelecimento de medidas de ação e a avaliação de tendências e da eficácia de implementação de medidas.

Os modelos de dispersão poderão constituir ferramentas muito úteis para a localização das estações de amostragem e para a quantificação dos impactos das operações na qualidade do ar na envolvente do porto.

O Programa de Monitorização da Qualidade do Ar deve incluir o desenvolvimento de um Plano de Garantia da Qualidade do Ar que discrimine os procedimentos de garantia da qualidade para a calibração e operação das estações de monitorização da qualidade do ar [URL25, 26]. Os planos devem seguir requisitos de normas/guias nacionais e internacionais. A informação gerada pelo programa de monitorização deve ser de consulta pública, através de um *site* designado para o efeito.

Alguns portos internacionais já implementaram planos de monitorização e programas de ar limpo em portos, como por exemplo o Porto de Long Beach e o Porto de Los Angeles [URL25, 26]. Também na Europa existem vários exemplos de implementação de planos de monitorização, que são bem relatados no guia verde da ESPO [URL12]. Em Portugal, o porto de Leixões é um exemplo a seguir, estando as suas atividades, nesta área, registadas no relatório de sustentabilidade de 2015 [URL27].

4.6.3 Gestão ambiental e padrões de sustentabilidade nos portos

Um bom desempenho dos portos irá contribuir para a ambição da Europa em estabelecer um sistema de transporte competitivo e com utilização eficiente de recursos. O setor dos portos deve considerar 3 elementos principais relativos ao ambiente: o seu impacto no ambiente, o sistema ecológico onde está envolvido e a preocupação pela preservação do ambiente.

Uma boa gestão ambiental envolve: i) o cumprimento e a compreensão de todas as regulamentações ambientais que afetam a operação e o desenvolvimento dos portos; ii) o uso da ciência para compreender os processos de emissão no porto e o seu impacto no ambiente ao redor dos portos; e iii) a identificação das melhores práticas e sua aplicação [URL28].

Para mitigar os efeitos negativos no ambiente, a gestão dos portos deve adotar orientações ou seguir normas com vista à certificação do seu processo. Estes sistemas de gestão facilitam a produção de indicadores ambientais e padrões de sustentabilidade.

Os sistemas de gestão ambiental (SGA) mais largamente utilizados são: 1) o PERS específico para o setor dos portos [URL29]; 2) a norma internacional ISO 14001:2015 com a sua norma específica de avaliação de desempenho ambiental ISO 14031:2013; e 3) o sistema voluntário EMAS [URL30].

O sistema PERS, do inglês *Port Environmental Review System* é uma norma de gestão ambiental específica, na qual os portos podem adquirir um certificado concedido por um serviço independente, o Lloyd's Register. Este sistema foi criado para apoiar os portos na implementação de um sistema de gestão ambiental, em linha com as recomendações da ESPO. A implementação do PERS é um primeiro passo para desenvolver sistemas mais abrangentes, como a norma ISO 14001:2015 ou o EMAS. Vários portos já implementaram planos para uma melhor gestão da sua pegada ambiental e estas iniciativas devem ser incentivadas.

4.7 Conclusões

A caracterização de emissões fugitivas em portos é uma tarefa complexa, uma vez que estas dependem do material manuseado (nomeadamente das suas características químicas, granulometria e humidade), do tipo de operação e das condições meteorológicas. Para além disso, razões operacionais e/ou meteorológicas, podem obrigar a que a amostragem seja limitada a um pequeno período de tempo. Por conseguinte, apesar das elevadas concentrações de PM medidas nos portos durante as operações de descarga, o teor de partículas e de elementos recolhidos nos filtros pode ser muito reduzido devido ao curto período de amostragem.

Por forma a contornar estas dificuldades foi desenvolvida uma metodologia que permitiu caracterizar as emissões de partículas nos portos durante o manuseamento de diversos

materiais. Essa metodologia foi aplicada num terminal portuário, descrevendo-se seguidamente os aspetos mais relevantes:

- foram utilizados vários pontos de amostragem posicionados à volta do processo, que funcionaram em paralelo, o que permitiu minimizar a influência da direção do vento na quantificação e caracterização das emissões e comparar as emissões provenientes do manuseamento dos diferentes materiais.
- foram utilizados dois tipos de equipamentos em cada estação de amostragem: instrumentos de monitorização direta e amostradores que recolheram partículas em filtros.
- Foram utilizadas técnicas analíticas nucleares, INAA e PIXE, para contornar o problema dos baixos teores de elementos presentes nos filtros. Estas técnicas demonstraram ter limites de deteção muito baixos e permitiram determinar as concentrações elementares nas condições do estudo.

A caracterização das emissões fugitivas demonstrou que existe um aumento significativo das concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e elementos químicos durante o processo de manuseamento de materiais a granel relativamente a uma situação de referência em que não existia operações de carga e/ou descarga de materiais. Esse aumento depende das características químicas e granulométricas dos materiais, das condições meteorológicas e dos procedimentos utilizados pelos operadores do porto.

As avaliações efetuadas no porto permitiram identificar medidas de mitigação, assentes fundamentalmente no processo de carga e descarga, armazenamento e transporte, na implementação de programas de monitorização da qualidade do ar e na gestão ambiental.

Capítulo V

5 CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho contribui para a caracterização da qualidade do ar na região de Setúbal, avaliação dos impactos dos poluentes na qualidade do ar e na saúde humana, identificação das fontes de emissão localizadas na região, avaliação do contributo das emissões fugitivas para a degradação da qualidade do ar e identificação de ações mitigadoras que potenciem uma redução das concentrações de poluentes na atmosfera. As partículas atmosféricas e os seus constituintes químicos foram os poluentes-alvo, devido aos seus reconhecidos impactos no ambiente, na saúde, na economia e até mesmo no clima.

Para alcançar os objetivos propostos integraram-se diferentes técnicas de medição e análise - amostradores de partículas em filtros, instrumentos de leitura direta de poluentes e de variáveis meteorológicas, técnicas analíticas nucleares e cromatografia iónica - e vários modelos matemáticos, como o modelo de recetor PMF, o modelo de dispersão TAPM e o modelo de dispersão inversa MELPUFF. Este trabalho envolveu também a colaboração de várias entidades, relacionadas não só como a comunidade científica, mas também com as autoridades e com o tecido industrial e portos.

O estudo da qualidade do ar no centro urbano-industrial de Setúbal ao longo de 9 anos (2003-2012) mostrou que as concentrações de partículas apresentam uma tendência decrescente, provavelmente devido à implementação de tecnologias mais limpas nas indústrias, ao desenvolvimento de veículos menos poluentes e, nos últimos anos, ao cenário de crise financeira que implicou a diminuição da produção e o encerramento de algumas unidades na região de estudo. No entanto, verificou-se que a concentração de partículas continua a não cumprir os valores guia da OMS e que existem associações positivas entre os níveis de concentração de PM e as admissões hospitalares, relacionadas com as doenças respiratórias.

Este trabalho demonstrou assim que é essencial o desenvolvimento de estudos que identifiquem as fontes responsáveis pela degradação da qualidade do ar e o planeamento de medidas estratégicas para os próximos anos. Através da integração de modelos no recetor e de dispersão identificaram-se como principais fontes de emissão, no centro urbano de Setúbal, o tráfego automóvel e uma fonte de Ca^{2+} , em parte associada à indústria cimenteira. Na zona industrial da Mitrena verificou-se que o fator associado aos aerossóis secundários é aquele que mais contribui para a massa de partículas. O aerossol mineral, resultante da ressuspensão provocada pelo vento e pelo tráfego e proveniente das emissões fugitivas, apresentou também uma contribuição muito considerável para a massa total de PM10 neste local.

Este estudo mostrou que as emissões fugitivas têm um papel muito relevante para a qualidade do ar na zona da Mitrena, contribuindo em média para 20% dos níveis de PM₁₀, sendo muito pertinente a realização de estudos mais aprofundados e detalhados sobre fontes fugitivas.

Esta tese focou-se no desenvolvimento de metodologias para a caracterização de emissões fugitivas em portos e na análise das suas características físicas e químicas. Desenvolveu um estudo detalhado de várias operações de manuseamento de material a granel num terminal portuário localizado na Mitrena. A metodologia desenvolvida considerou o facto das emissões fugitivas em portos serem muito dependentes das condições meteorológicas. Como tal, vários pontos de amostragem posicionados à volta do processo, a funcionar em paralelo, foram contemplados por forma a minimizar a influência da direção do vento e a permitir a comparação das emissões provenientes do manuseamento dos diferentes materiais. A metodologia considerou também a utilização de diferentes equipamentos, para permitir a medição da concentração de PM₁₀ e PM_{2,5} em contínuo, durante todo o processo de manuseamento do material, e a amostragem de partículas em filtros para posterior caracterização química.

A caracterização das emissões fugitivas demonstrou que existe um aumento significativo das concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e elementos químicos durante o processo de manuseamento de materiais a granel. Esse aumento depende das características químicas e granulométricas dos materiais, das condições meteorológicas e dos procedimentos utilizados pelos operadores do porto.

A aplicação do modelo de dispersão inversa revelou ser uma ferramenta importante para avaliar as emissões resultantes das diferentes atividades portuárias, no entanto a metodologia de amostragem de poluentes deverá ser cuidadosamente desenhada por forma a maximizar a qualidade dos resultados obtidos por este modelo.

O resultado deste estudo constitui um importante contributo para a adoção de medidas de mitigação, pois identificaram-se fontes de emissão nos terminais portuários, na zona industrial da Mitrena e na zona urbana de Setúbal.

O presente estudo revelou que é necessário identificar medidas de mitigação nos portos assentes fundamentalmente no processo de carga e descarga, armazenamento e transporte, na implementação de programas de monitorização da qualidade do ar e na gestão ambiental. Ao nível das emissões pontuais e móveis, é também essencial a adoção de medidas de controlo na fonte e de medidas de planeamento urbano com vista à mobilidade sustentável.

A cidade de Setúbal encontra-se em fase de profundo desenvolvimento e expansão. Sendo uma cidade privilegiada devido aos seus recursos naturais únicos, inerentes a uma região rodeada de mar e serra, reúne as condições para um desenvolvimento promissor. Com o registo dos níveis de turismo a crescer, surge a necessidade de enquadrar todo o desenvolvimento da região em 3 dimensões: económica, social e ambiental.

Nos dias de hoje, em que se verificam desafios complexos ao nível das alterações climáticas, é premente que grupos interdisciplinares, que envolvam governantes, empresários, universidades, ONGs e comunidades, trabalhem no desenvolvimento de novo conhecimento e práticas inovadoras para a resolução de problemas comuns.

A reflexão relativamente a erros cometidos no passado, no que se refere ao desenvolvimento económico sem integração das vertentes sociais e ambientais, que desencadearam os problemas complexos atuais, deverá levar ao desenvolvimento de estratégias integradas que são hoje de grande importância.

A comunicação da informação gerada pelas redes de monitorização e por diferentes grupos de trabalho é necessária para que todas as entidades interessadas e os cidadãos tomem ações que promovam uma melhoria da qualidade do ar e da saúde da população.

Referências

REFERÊNCIAS

- Abdul-Wahab, S.A. (2006). Impact of fugitive dust emissions from cement plants on nearby communities. *Ecological Modelling* 195, 338–348.
- ACAP. (2010). *Estatísticas do sector automóvel*. ACAP - Associação Automóvel de Portugal.
- Agrawal, H., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R. (2008). Emission measurements from a crude oil tanker at Sea. *Environ Sci Technol*; 42, 7098–103.
- Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artiñano, B., Luaces, J.A., Basora, J., Guerra, A. (2007). Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: HADA Project-Tarragona Spain. *Atmospheric Environment*, 41, 6366-6378.
- Almeida, S.M. (2004). *Composição e origem do aerossol atmosférico em zona urbano-industrial*. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro, Portugal.
- Almeida, S. (2006). *Parecer relativo às emissões atmosféricas resultantes da operação de descarga de clínquer no Porto de Sines, CNE*. Sines: ISQ, Portugal.
- Almeida, S. (2007). *Avaliação da Qualidade do Ar na APSS - Setúbal Partículas em Suspensão na Atmosfera, Setúbal, 2007*. Setúbal: ISQ, Portugal.
- Almeida, S. M., Reis, M. A., Freitas, M. C., Pio, C. A. (2003). Quality assurance in elemental analysis of airborne particles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 207, 434–446.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2005). Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39 (17), 3127-3138.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A. (2006). Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment* 368, 663-674.
- Almeida, S.M., Freitas, M.C., Repolho, C., Dionísio, I., Dung, H.M., Pio, C.A., Alves, C., Caseiro, A., Pacheco, A.M.G. (2009a). Evaluating Children exposure to air pollutants for an epidemiological study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 280 (2), 405-409.
- Almeida, S.M., Freitas, M.C., Repolho, C., Dionísio, I., Dung, H.M., Caseiro, A., Alves, C., Pio, C.A., Pacheco, A.M.G. (2009b). Characterizing air particulate matter composition and sources in Lisbon, Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281 (2), 215-218.
- Almeida, S. M., Silva, A. V., Freitas, M. C., Marques, A. M., Ramos, C. A., Silva, A. I., Pinheiro, T. (2012). Characterization of dust material emitted during harbour activities by k0-INAA and PIXE. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291 (1), 77–82.
- Almeida, S. M., Silva, A. V., Sarmiento S. (2014a). Effects of Exposure to Particles and Ozone on Hospital Admissions for Cardiorespiratory Diseases in Setúbal, Portugal. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 77 (14-16), 837-848.
- Almeida, S.M., Almeida-Silva, M., Galinha, C., Ramos, C.A., Lage, J., Canha, N., Silva, A.V., Bode, P. (2014b). Assessment of the Portuguese k0-INAA laboratory performance by evaluating internal quality control data. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2), 581-587.
- Alves, C. A., Scotto, M.G. and Freitas, M.C. (2010). Air pollution and emergency admissions for cardiorespiratory diseases in Lisbon (Portugal). *Quim. Nova, Vol.33*, 2, 337-344.

- Alves, L. (1986). *Análise Quantitativa em amostras grossas pelo Método PIXE*. Faculdade de Ciências de Lisboa.
- Anderson, H.R., Ponce de Leon, A., Bland, J.M., Bower, J.S., Strachan, D.P. (1996). Air pollution and daily mortality in London: 1987-92. *BMJ*. 16; 312 (7032), 665–669 .
- Andrade, F., Brito, I., Portugal, R., Silva, C. (2012). *Relatório final – Monitorização do padrão de ocupação do estuário do Sado pela população residente de roazes (Tursiops Truncatus) e interações com a navegação no estuário*. Instituto do Mar.
- Angelino, S., Suess, D., Prather, K. (2001). Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3130–3138.
- Antó, J., Sunyer, J., Rodriguez-Roisin, R., Suarez-Cervera, M., Vazquez, L. (1989). Community outbreaks of asthma associated with inhalation of soybean dust. Toxicoepidemiological Committee. *N Engl J. Med.* 320 (17), 1097–102.
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente. (2010). *Manual de métodos e de procedimentos operativos das redes de monitorização da qualidade do ar. Amostragem e análise. Revisão 1/10*. Laboratório de Referência, APA.
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente. (2011). *Emissões concelho, Emissões de Poluentes Atmosféricos por Concelho 2009: Gases acidificantes e eutrofizantes, precursores de ozono, partículas, metais pesados e gases com efeito de estufa*. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente.
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente. (2015). *Relatório do Estado do Ambiente 2015*. ISSN 2183-119X.
- Arimoto, R. (2001). Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth Science Reviews* 54, 29–42.
- Atkinson, R. W., Anderson, H. R., Sunyer, J., Ayres, J., Baccini, M., Vonk, J. M., Boumghar, A. Forastiere, F., Forsberg, B., Touloumi, G., Schwartz, J., Katsouyanni, K. (2001). Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions: results from APHEA 2 project. Air Pollution and Health: a European Approach. *Am J Respir Crit Care Med*. 15;164(10 Pt 1), 1860-6.
- Azzi, M., Johnson, G.M., Cope, M. (1992). An introduction to the generic reaction set photochemical smog mechanism. *Proceedings of the 11th International Clean Air and Environment Conference, Brisbane. Clean Air Society of Australia & New Zealand*.
- Bailey, D. e Solomon, G. (2004). Pollution prevention at ports: clearing the air. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 749-774.
- Barmapadimos, I., Keller, J., Oderbolz, D., Hueglin, C., Prévôt, A.S.H. (2012). One decade of parallel fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀–PM_{2.5}) particulate matter measurements in Europe: trends and variability. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (7), 3189–3203.
- Beckerman, B. S., Jerrett, M., Finkelstein, M., Kanaroglu, P., Brook, J. R., Arain, M. A., Sears, M. R., Stieb, D., Balmes, J., Chapman, K. (2012). The association between chronic exposure to traffic-related air pollution and ischemic heart disease. *J. Toxicol. Environ. Health A* 75, 402-411.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen B.R., Hopke, P.K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos. Environ.*, 69, 94–108.
- Belis, C.A., Larsen, B.R., Amato, F., Haddad, I. El, Favez, O., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A. Quass, U. Vecchi, R., Viana, M. (2014). *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models JRC Reference*. Luxemburg: Publication Office of the European Union.

- Benson, P.E. (1984). *CALINE 4 - A Dispersion Model for Predicting Air Pollutant Concentrations near Roadways. FHWA User Guide*. U. Trinity Consultants Inc.
- Bergametti, G., Dutot, A.L., Buat-Menard, P., Losno, R., Remoudaki, E. (1989). Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the NW Mediterranean. *Tellus 41B*, 353–361.
- Blando, J.D. e Turpin, B.J. (2000). Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment 34*, 1623–1632.
- Bond, T., Doherty, S., Fahey, D., Forster, P., Berntsen, T., DeAngelo, B., Flanner, M., Ghan, & more 23. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of. Geophys. Research: Atmospheres, 118 (11)*, 5380–5552.
- Borrego, C., Tchepel, O., Costa, A.M., Amorim, J.H., Miranda, A.I. (2003). Emission and dispersion modelling of Lisbon air quality at local scale. *Atmospheric Environment 37*, 5197–5205.
- Borrego, C., Costa, A.M., Amorim, J., Santos, P., Sardo, J., Lopes, M., Miranda, A.I. (2007) Air quality impact due to scrap-metal handling on a sea port: a wind tunnel experiment. *Atmospheric Environment. 41, 30*, 6396-6405.
- Brunekreff, B. e Holgate, S. T. (2002). Air pollution and health. *Lancet 360*, 1233–1242.
- Budavari, S. (1989). *The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. (11th ed ed.). Rahway, N.J., U.S.A.: Merck&Co.
- Burnett, R.T., Dales, R.E., Brook, J.R., Raizenne, M.E., Krewski, D. (1997). Association between ambient carbon monoxide levels and hospitalizations for congestive heart failure in the elderly in 10 Canadian cities. *Epidemiology. 8(2)*, 162–167.
- Carnelo, L.M., Miguez, S., Marbán, L. (1997) Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Sci Total Environ 204*, 245–250.
- CE – Comissão Europeia. (2011). *Aplicação das Diretivas Aves e Habitats em estuários e zonas costeiras, com particular atenção para o desenvolvimento portuário e as atividades de dragagem*. Orientações da Comissão Europeia sobre a aplicação da legislação da UE relativa à natureza nos estuários e nas zonas costeiras. ISBN 978-92-79-19378-1.
- Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F.M., Contini, D. (2014). Source apportionment of PM_{2,5} in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. *Science of the Total Environment 497-498*, 392-400.
- Chakraborty, M.K., Ahmad, M., Singh, R.S., Pal, D., Bandyopadhyay, C., Chaulya, S.K. (2002). Determination of the emission rate from various opencast mining operations. *Environmetal Modelling & Software 17*, 467-480.
- Chapman R, Grant, L.D., Hasselblad, V., Ito, K., Kalkstein, L., Kotchmar, D., Lipfert, F.W., Marcus, A., Thurston, G.D. (1996). *Air quality criteria for particulate matter*. EPA/600/P-95/001cF. U.S. Environmental Protection Agency.
- Chebbi, A. e Carlier, P. (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment 30 (24)*, 4233–4249.
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcón, M., Saydam, C., Murphy, K.J.T., Sanders, G.S., Corcoran, P. (1993). Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere in the Mediterranean Sea and surrounding regions. *Oceanologica Acta 16*, 231–246.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M., Ning, Z., Schauer, J., Sioutas, C. (2011). Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of

- ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.* **45**, 2651-2662.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Ashbaugh, L. L., Magliano, K. L. (2003). Similarities and Differences in PM₁₀ Chemical Source Profiles for Geologic Dust from the San Joaquin Valley, California. *Atmospheric Environment* **37** (9–10), 1317–1340.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H.D., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D.J., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P. and Green, M.C. (2004). Source Profiles for Industrial, Mobile, and Area Sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational (BRAVO) Study. *Chemosphere*, **54**, 185-208.
- Cohen, D. D. (1998). Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B136–138**, 14–22.
- Contini, D., Gambaro, A., Donato, A., Cescon, P., Cesari, D., Merico, E., Belosi, F., Citron, M. (2015). Inter-annual trend of the primary contribution of ship emissions to PM_{2.5} concentrations in Venice (Italy): efficiency of emissions mitigation strategies. *Atmos. Environ.* **102**, 183–190, 183-190.
- Cooper, D. (2003). Exhaust emissions from ships at berth. *Atmospheric Environment* **37**, 3817–3830.
- Corbett, J. (2003). New directions: designing ship emissions and impacts research to inform both science and policy. *Atmospheric Environment* **37**, 4719–4721.
- Corbett, J.J. e Fischbeck, P.S. (1997). Emissions from ships. *Science* **278**, 823–824.
- Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A. (2007). Mortality from ship emissions: a global assessment. *Environmental Science & Technology* **41**, 8512–8518.
- Cosemans, G. e C. Mensink. (2007). Reverse modelling for the determination of fugitive sources of PM₁₀. *Proceedings of the 11th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion for Regulatory Purposes* (pp. 202-206). Cambridge(UK): Cambridge Environmental Research Consultants.
- Cosemans, G. e Mensink, C. (2011). Reverse modelling for the determination of fugitive sources of PM₁₀. *International Journal of Environment and Pollution* **44** (1/2/3/4), 190-199.
- Cowherd, C. (2001). *Fugitive dust emissions. In: Baron, P., Willeke, K. (Eds.), Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. New York: second ed. John Wiley & Sons.
- Cruz, A.M.J., Sarmiento, S., Almeida, S.M., Silva, A.V, Alves, C., Freitas, M.C., Wolterbeek, H.T. (2014). Association between Atmospheric Pollutants and Hospital Admissions in Lisbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2** (7), 5500-5510.
- Cusack, M., Alastuey, A., Pérez, N., Pey, J., Querol, X. (2012). Trends of particulate matter (PM_{2.5}) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002–2010). *Atmos. Chem. Phys.* **12** (18), 8341-8357.
- De Corte, F. (1987). *The k₀ -standardization method: a move to the optimization of neutron activation analysis*. Univ. of Gent. Habilitation Thesis.
- Dominici, F., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M. (2002). On the use of generalized additive models in time-series studies of air pollution and health. *American Journal of Epidemiology*, **156**, 193-203.
- Dominici, F., McDermott, A., Daniels, M., Zeger, S.L., Samet, J.M. (2005). Revised Analyses of the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study: Mortality Among Residents of 90 Cities. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **68**, 13-14.

- Dominici, F., Peng, R. D., Bell, M. L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S. L., Samet, J. M. (2006). Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *J. Am. Med. Assoc.* 295, 1127–1134.
- Donaldson, K., Stone, V., Clouter, A., Renwick, L., MacNee, W. (2001). Ultrafine particles. *Occup. Environ Med* 58 (3), 211-216.
- Du, S. (2001). A heuristic Lagrangian stochastic particle model of relative diffusion: model formulation and preliminar results. *Atmospheric Environment* 35 (9), 1597–1607.
- Dung, H.M., Freitas, M.C., Blaauw, M., Almeida, S.M., Dionisio, I., Canha, N.H. (2010). Quality control and performance evaluation of k0-based neutron activation analysis and the Portuguese Research Reactor. *Nucl. Instrume. Meth. Phys. Res. Sect. A* 622 (2), 392-398.
- Dzubay, T.G., Stevens, R.K., Balfour, W.D., Williamson, H.J., Cooper, J.A., Core, J.E., De Cesar, R.T., Crutcher, E.R., Dattner, S.L., Davis, B.L., Heisler, S.L., Shah, J.J., Hopke, P.K., Johnson D.L. (1984). Interlaboratory comparison of receptor model results for Houston aerosol. *Atmospheric Environment*, 28, 1555-1566.
- EEA – European Environment Agency. (2011). *The application of models under the European Union's Air Quality Directive. A technical reference guide*. Technical report No 10/2011. ISSN 1725-2237.
- EEA – European Environment Agency. (2013a). *Air quality in Europe – 2013 report*. EEA report No 9/2103. ISBN 978-92-9213-406-8.
- EEA – European Environment Agency. (2013b). *Status of black carbon monitoring in ambient air in Europe. Technical report No 18/2013*. ISBN 978-92-9213-415-0.
- EEA – European Environment Agency. (2015a). *Air quality in Europe - 2015 report*. EEA report No 5/2015. ISBN 978-92-9213-702-1.
- EEA – European Environment Agency. (2015b). *European Union emission inventory report 1990–2013 under the UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Technical report No 8/2015*.
- EEA – European Environment Agency. (2016a). *European Union emission inventory report 1990–2014 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Report No 16/2016*. ISBN 1977-8449.
- EEA – European Environment Agency. (2016b). *Air quality in Europe. Report No 28/2016*. ISBN 978-92-9213-824-0.
- Elbir, T. (2003). Comparison of model predictions with the data of an urban air quality monitoring network in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 37(15), 2149-2157.
- Eldering, A. e Cass, G. R. (1996). Source-oriented model for air pollutant effects on visibility. *Journal of Geophysical Research*, 101, (D14).
- ETC/ACM – European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation. (2013). *Technical Paper 2013/11. How to start with PM modelling for air quality assessment and planning relevant to the Air Quality Directive*. Eds. L. Rouil, B. Bessagnet.
- Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Berntsen, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, O., Grainger, R. G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S. (2010). Transport impacts on atmosphere and climate: shipping. *Atmos Environ*; 44, 4735–71.
- Farinha, M.M., Almeida, S.M., Freitas, M.C., Verburg, T., Wolterbeek, B.T. (2009). Influence of meteorological conditions on PM_{2.5} and PM_{2.5-10} elemental concentrations on Sado estuary area, Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 282, 815-819.

- Faschingleitner, J. e Höflinger, W. (2011). Evaluation of primary and secondary fugitive dust suppression methods using enclosed water spraying systems at bulk solids handling. *Advanced Powder Technology, Volume 22, Issue 2*, 236–244.
- FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia. (2008). *Projeto de Investigação PMfugitive: Mitigação dos impactos ambientais e na saúde das partículas resultantes de Emissões Fugitivas*. Referência PTDC/AAC-AMB/098825/2008.
- FMG. (2011). *Port Facility - Dust Environmental Management Plan*. Fortescue Metal Group -FMG. Fortescue The New Force in Iron Ore.
- Fornaro, A. e Gutz, I.G.R. (2003). Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part2- contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment* 37, 117-128.
- Freitas, M. C. (1987). *The k0-Method in Neutron Activation Analysis: its implementation at LNETI and application to the characterization of a new reference material (carrara marble)*. LNETI/DEEN A-Nº19.
- Freitas, M.C., Almeida, S.M., Dung, H.M., Dionísio, I., Pacheco, A.M.G. (2011). Analysis of air particulate matter in TeflonTM and quartz filters by short-irradiation, epithermal-neutron activation with Compton suppression. *Proc. Radiochim. Acta* 1, 371–375.
- Freitas, M.C., Dionísio, I., Beasley, D.G., Alves, C. (2009). Association between monthly-reported rhinitis by children from basic schools and monthly-averaged air pollutants, at Lisbon (Portugal). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 282 (1), 15-20.
- Friedlander, S. (1973). Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Environ. Sci. Technol.*, 7, 235–240.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Gachini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Menitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y. & more 7. (2015). Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–829.
- Galindo N., Yubero, E., Nicolás J.F., Crespo, J., Pastor, C., Carratalá, A., Santacatalina, M. (2011). Water-soluble Ions Measured in Fine Particulate Matter next to Cement Works. *Atmospheric Environment* 45 (12), 2043-2049.
- Galloway, J. M. (1989). Atmosphere acidification: Projections for the future. *Ambio* 18, 161–166.
- Ge, Xinlei, Wexler, A.S., Clegg, S.L. (2011). Atmospheric amines - part I. A review . *Atmos. Environ.*, 45, 524–546.
- Gebhart, K. A. e Malm, W.C. (2000). A Preliminary Look at Source-Receptor Relationships in the Texas-Mexico Border Area. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 858-868.
- Ghio, A. J., Carraway, M.S., Madden M.C. (2012). Composition of air pollution particles and oxidative stress in cells, tissues, and living systems. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.*;15(1), 1-21.
- Gibb, S.W., Mantoura, R.F.C., Liss, P.S. (1999). Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 161-178.
- Ginoux, P., Prospero, J.M., Torres, O., Chin, M. (2004). Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation. *Environ. Model. Softw.*, 19, 113–128.
- Gómez-Olle's, S., Cruz, M.J., Bogdanovic, J., Wouters, M., Doekes, G., Sander, I., Morell, F., Rodrigo, M.J. (2007). Assessment of soy aeroallergen levels in different work environments. *Clinical and Experimental Allergy* 37, 1863–1872.

- Gorzelska, H. e Galloway, J.N. (1990). Amine nitrogen in the atmospheric environment over the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(3), 309-333.
- Graedel T. E., Hawkins D. T., Claxton L. D. (1986). Carboxylic acids. *Atmospheric Chemical Compounds: Occurrence and Bioassay*, 342-357.
- Green, M.C. e Tombach, I. (2000). Use of Project MOHAVE Perfluorocarbon Tracer Data to Evaluate Source and Receptor Models. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50 (5) , 717-723.
- Grundnig, P.W., Höflinger, W., Mauschitz, G., Liu, Z., Zhang G., Wang, Z. (2006). Influence of air humidity on the suppression of fugitive dust by using a waterspraying system. *China Particuology* 4 (5), 229-233.
- Gualtieri, G., Crisci, A., Tartaglia, M., Toscano, P., Vagnoli, C., Andreini, B.P., Gioli, B. (2014). Analysis of 20-year air quality trends and relationship with emission data: The case of Florence (Italy). *Urban Climate* 10 , 530–549.
- Gupta, A.K., Patil, R.Gupta, S.K. (2002). Emissions of gaseous and particulate pollutants in a port and harbour region in India. *Environmental Monitoring and Assessment* 80, 187–205.
- Han, L.J., Zhou, W.Q., Li, W.F., Li, L. (2014). Impact of urbanization level on urban air quality: a case of fine particles (PM_{2.5}) in Chinese cities. *Environ. Pollut.* 194, 163-170.
- Henry, R. C. (1987). Current Factor Analysis Receptor Models are Ill-Posed. *Atmospheric Environment*, 21, 1815-1820.
- Henry, R. C. e Yang, Y.-J. (1991). The Relationship between Empirical Orthogonal Functions and Sources of Air Pollution. *Atmospheric Environment*, 25A, 503- 509.
- Henry, R. C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J. (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment*, 28, 1507-1515.
- Hickman, J. H. (1999). *MEET - Methodology for calculating transport emissions and energy consumption*. Luxembourg: European Commission, DG VII, ISBN 92-828-6785-4.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chow, J. C., Watson., J. G. (2003). Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} Source Profiles for Fugitive Dust in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37 (8), 1023–1032.
- Holmes, N.S. e Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment* 40, 5902–5928.
- Holnicki, P., Kalusko, A., Trapp, W. (2016). An urban scale application and validation of the CALPUFF model. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (3), 393-402.
- Hopke, P.K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen., D. (1997). Characterization of the gent stacked filter unit PM₁₀ sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27, 726–735.
- Hopke, P.K., Ramadan, Z., Paatero, P., Norris, G.A., Landis, M.S., Williams, R.W., Lewis, C.W. (2003). Receptor modeling of ambient and personal exposure samples: 1998 Baltimore Particulate Matter Epidemiology-Exposure Study. *Atmospheric Environment* 37, 3289-3302.
- Hopke, P.K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W.F., Eatough, D.J., Henry, R.C., Kim, E., Laden, F., Lall, R., Larson, T.V., Liu, H., Neas, L., Pinto, J., Stolzel, M., Suh, H., Paatero, P., Thurston, G.D. (2006). PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275–286.

- Hsieh, Y.-L., Yang, Y.-H., Wu, T.-N., and Yang, C.-Y. (2010). Air pollution and hospital admissions for myocardial infarction in a subtropical city: Taipei, Taiwan. *J. Toxicol. Environ. Health A73*, 757-765.
- Huebert, B. (1999). Atmospheric chemistry – sulphur emissions from ships. *Nature* 400, 713–714.
- Huertas, J.I., Huertas, M.E., Izquierdo, S., González, E.D. (2012). Air quality assessment of multiple open pit coal mines in northern Columbia. *Journal of Environmental Management* 93, 121-129.
- Hurley, P., Manins, P., Sunhee, L., Boyle, R., Yuk, L. NG, Dewundege, P. (2003). Year-long, high-resolution, urban airshed modelling: verification of TAPM predictions of smog and particles in Melbourne, Australia. *Atmospheric Environment* 37 (14), 1899–1910.
- Hurley, P.J., Physick, W. L., Luhar, A.K. (2005). TAPM: a practical approach to prognostic meteorological and air pollution modelling. *CSIRO Atmospheric research, PM B 1, Aspendale, Vic 3195, Australia*.
- IARC – International Agency for Research on Cancer. (1986). *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some Halogenated Hydrocarbons and Pesticide Exposures* (Vol. 41). Lyon: World Health Organization.
- IEA – International Energy Agency. (2009). *Transport, energy and CO₂. Moving towards sustainability*. Paris, France.
- INE – Instituto Nacional de Estatística. (2010). *Dados do Instituto Nacional de Estatística, relativos a população, referentes ao ano de 2009*. Lisboa.
- INE – Instituto Nacional de Estatística. (2011). *Dados do Instituto Nacional de Estatística, relativos a população, referentes ao ano de 2011*. Lisboa.
- IPCC – International Panel on Climate Change. (2013). *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I of the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by Stocker, T.F. Qin, D., Plattner, G., Tignor & more* 6. U.K. and New York: Cambridge Univ.Press.
- Isakson, J., Persson, T.A., Selin Lindgren, E. (2001). Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Gökteborg, Sweden. *Atmospheric Environment* 35, 3659–3666.
- Jaiprakash, S.G., Pal, A.K. (2010). Air pollution dispersion modeling performance for mining complex. *Environment & We an International Journal of Sciences & Technology* 5, 205-222.
- Joumard, R. (1999). COST 319 - Estimation of pollutant emissions from transport: Scientific state-of-the-art and network of European scientists. ISBN 92-828-6797-8. Luxembourg: European Commission, DG Transport, n°EUR 18902.
- Jung, Y.R., Park, W.G., Park, O.H. (2003). Pollution dispersion analysis using the puff model with numerical flow field data. *Mechanics Research Communications* 30 (4), 277–286.
- Kampa, M. e Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367.
- Karanasiou, A., Moreno, N., Moreno, T., Viana, M., de Leeuw, F., Querol, X. (2012). Health effects from Sahara dust episodes in Europe: Literature review and research gaps. *Environment Int.*, 47, 107–114.
- Kawamura, K. e Ikushima, K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 27, 2227–2235.

- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A. (1996a). Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* 30 (10/11), 1709–1722.
- Kawamura, K., Seméré, R., Imai, Y., Fujii, Y., Hayashi, M. (1996b). Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101, 18721–18728.
- Keene, W.C. e Galloway, J.N. (1984). Organic acidity in precipitation of North America. *Atmospheric Environment* 18, 2491–2497.
- Kellogg, C. e Griffin, D. (2006). Aerobiology and the global transport of desert dust. *Trends Ecol. Evolution*, 21, 638–644.
- Kerminen, V. (1997). The effects of particle chemical character and atmospheric processes on particle hygroscopic properties. *Journal of Aerosol Science* 28, 121–132.
- Koutitas, Christoforos, Vafaki, E., Palantzas, G. (2005). In First International Conference on Harbours and Air Quality, Genova, Italy.
- Latif, M.T, Dominick, D., Ahamad, F., Khan, M.F., Juneng, L., Hamzah, F.M., Nadzir, M.S. (2014). Long term assessment of air quality from a background station on the Malaysian Peninsula. *Science of the Total Environment* 482–483, 336–348.
- Limbeck, A. e Puxbaum, H. (1999). Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 1847–1852.
- Linn, W.S., Szlachcic, Y., Gong, H., Jr, Kinney, P.L., Berhane, K.T. (2000). Air pollution and daily hospital admissions in metropolitan Los Angeles. *Environ Health Perspect.* 108, 427–434.
- Lipfert, F. (1993). A critical review of studies of the association between demands for hospital services and air pollution. *Environ Health Perspect.* 101 Suppl 2, 229–68.
- Lipfert, F. W. (1997). Air pollution and human health: Perspectives for the 90s and beyond. *Risk Anal.* 17(2), 137–46.
- Lucas, D., Jegaden, D., Lodde, B., Arvieux, C., Dewitte, J.D. (2006). Occupational asthma in maritime environment. *Int Marit Health* 57, 177–187.
- Lucialli, P., Ugolini, P., Pollini, E. (2007). Harbour of Ravenna: the contribution of harbour traffic. *Atmospheric Environment* 41, 6421–6431.
- Maenhaut, W. (1992). *The Gent stacked filter unit (SFU) sampler for the collection of 199 atmospheric aerosols in two size fractions: description and instructions for installation 200 and use*. Universidade de Gent.
- Maenhaut, W. e Cafmeyer, J. (1987). Particle induced X-ray emission analysis and multivariate techniques: an application to the study of the sources of respirable atmospheric particles in Gent, Belgium. *J. Trace Microprobe Techn.* 5, 135–158.
- Maenhaut, W. e Cafmeyer, J. (1998). Long-term atmospheric aerosol study at urban and rural sites in Belgium using multi-elemental analysis by particle-induced X-ray emission spectrometry and short-irradiation instrumental neutron activation analysis. *X-Ray Spectrometry* 27, 236–246.
- Mann, J. K., Tager, I. B., Lurmann, F., Segal, M., Quesenberry, C. P. (2002). Air pollution and hospital admissions for ischemic heart disease in persons with congestive heart failure or arrhythmia. *Environ. Health Perspect.* 110, 1247–1252.
- Marques, V. C. (2012). *Avaliação de Risco da Exposição dos trabalhadores às Partículas em ambiente Portuário*. Relatório de pós graduação em Técnico Superior de Segurança.
- Martín, F, González C., Palomino, I., Bailador, A., Sánchez, E., Palacios, M., Nuñez, S. e Gorostiza, C. (2002). *SICAH- Sistema Informático para el control Y Prevención de*

- la Contamination Atmosférica en Huelva: Manuales de usuário y Teórico. Versão 2.0.* M. Madrid: Ciemat. ISBN: 84-7834-429-2.
- Martín, F., Palomino, I., Guerra, A., Souto, M.J., Balseiro, C.F., Penabad, E., Pérez-Muñuzuri, V., Redaño, A., Gomis, D. (2005). A modelling system to forecast atmospheric PM concentrations in Spanish ports. *First International Conference on Harbours & Air Quality*, (pp. 15-17). Genova, Italy.
- Martín, F., Pujadas, M., Artiñano, B., Moreno, F., Palomino, I., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Basora, J., Luaces, J.A., Guerra, A. (2007). Estimates of atmospheric particle emissions from bulk handling of dusty materials in Spanish Harbours. *Atmospheric Environment* 41, 6356–6365.
- Mason, B. e Moore, C.B. (1982). Principles of Geochemistry. New York: Wiley.
- Medina-Ramon, M., Zanobetti, A., Schwartz, J. (2006). The effect of ozone and PM10 on hospital admissions for pneumonia and chronic obstructive pulmonary disease: a national multicity study. *Am. J. Epidemiol.* 163, 579–588.
- Mensink, C., Colles, A., Janssen, L., Cornelis, J. (2003). Integrated air quality modelling for the assessment of air quality in streets against the council directives. *Atmospheric Environment*, 37 (37), 5177–5184.
- Merritt, W.S., Letcher, R.A., Jakeman, A.J. (2003). A review of erosion and sediment transport models. *Environ. Model. Software* 18 (8–9), 761–799.
- Middleton, N., Yiallourous, P., Kleanthous, S., Kolokotroni, O., Schwartz, J., Dockery, W. D., Demokritou, P., Koutrakis, P. (2008). A 10-year time-series analysis of respiratory and cardiovascular morbidity in Nicosia, Cyprus: the effect of short-term changes in air pollution and dust storms. *Environ Health*. 2008; 7 (39).
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., Kallos, G. (1997). Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects. *J Geophys Res*, 102, 8811– 23.
- Monfort, E., Sanfélix, V., Celades, I., Gomar, S., Martín, F., Aceña, B., Pascual, A. (2011). Diffuse PM10 emission factors associated with dust abatement technologies in the ceramic industry. *Atmospheric Environment* 45, 7286-7292.
- Moolgavkar, S.H., Luebeck, E.G., Anderson, E.L. (1997). Air pollution and hospital admissions for respiratory causes in Minneapolis-St. Paul and Birmingham. *Epidemiology*. 8(4), 364–370.
- Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Artiñano, B., Guerra, A., Luaces, J.A., Lorente, A., Basora, J. (2007). Characterisation of dust material emitted during harbour operations (HADA Project). *Atmospheric Environment* 41, 6331–6343.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W. (2008). Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosol. *Atmospheric Environment*, 42, 7851–7861.
- Müller, C., Iinuma, Y., Karstensen, J., Van Pinxteren, D., Lehmann, S., Gnauk, T., Herrmann, H. (2009). Seasonal variation of aliphatic amines in marine submicrometer particles at the Cape Verde islands. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 9587-9597.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. (2012). *OECD Environment Outlook to 2050*. OECD Publishing. ISBN 978-92-64-12216-1.
- Oettl, D., Kukkonen, J., Almbauer R.A., Sturm P.J., Pohjola, M., Härkönen, J. (2001). Evaluation of a Gaussian and a Lagrangian model against a roadside data set, with emphasis on low wind speed conditions. *Atmospheric Environment* 35 (12), 2123–2132.
- Oettl, D., Sturm, P.J. (2003). Dispersion from road tunnel portals: comparison of two different modelling approaches. *Atmospheric Environment* 37 (37), 5165-5175.

- Oettl, D., Sturm, P.J., et al. (2005). Evaluation of GRAL for the pollutant dispersion from a city street tunnel portal at depressed level. *Environmental Modelling & Software* 20, 499-504.
- Ogunleye, P.O., Mayaki, M.C., Amapu, I.Y. (2002). Radioactivity and heavy metal composition of Nigerian phosphate rocks: possible environment implications. *J. Environ. Radioactivity* vol. 62, 39-48.
- Ohlström, M., Jokiniemi, J., Hokkinen, J., Makkonen, P., Tissari, J. (2006). Combating particulate emissions in energy generation and industry. Views and conclusions of the FINE Particles - Technology, Environment and Health Programme. TEKES, VTT Technical Research Centre of Finland. ISBN 952-457-246-X.
- Olmez, I. e Gordon, G.E. (1985). Rare earths: atmospheric signatures for oilfired power plants and refineries. *Science* 6, 966-968.
- O'Neill, M.S., Veves, A., Zanobetti, A., Sarnat, J.A., Gold, D.R., Economides, P.A., Horton, E.S., Schwartz, J. (2005). Diabetes enhances vulnerability to particulate air pollution-associated impairment in vascular reactivity and endothelial function. *Circulation* 111 (22), 2913-20.
- Ostro, B. (2004). Outdoor air pollution: Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Geneva: WHO. Environmental Burden of Disease Series. No5. ISBN 92 4 159146 3.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust, non-negative factor analysis Chemom. *Intell. Lab. Syst.*, 37, 23-35.
- Paatero, P. e Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126.
- Pacyna E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J. (2007). Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from antropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, vol 41 (38), 8557-8566.
- Padgett P. E., Meadows D., Eubanks, E., Ryan W.E. (2008). Monitoring fugitive dust emissions from off-highway vehicles travelling on unpaved roads and trails using passive samplers. *Environmental Monit Assess* 144, 93-103.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., J.d.l. Rosa, Mantilla, E., A.S.d.l. Campa, Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T. (2011). Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 260-269.
- Pantelica, A.I., Salagean, M.N., Georgescu, I.I., Pincovski, E.T. (1997). *J Radioanal Nucl Chem* 216. 261-264.
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X. (2016). Impact of harbour emissions on ambient PM10 and PM2.5 in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci Total Environ.* 57, 237-50.
- Pey, J., Pérez, N., Querol, X., Alastuey, A., Cusack, M., Reche, C. (2010). Intense winter atmospheric pollution episodes affecting the Western Mediterranean. *Sci. Total Environ.*, 108, 1951-1959.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poirot, R.L. (2001). Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. *Environ. Sci. Technol.* 35 (23), 4604-4621.
- Pope, C.A., III, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. (2002). Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *J. Am. Med. Assoc.*, 287, 1132-1141.
- Port Hedland. (2011). *Port Headland Outer Harbour Development. Dust modelling and assessment*, SKM consulting.

- Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitztenberger, R., Hüglin, C., & 25 others. (2010). A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44 (10), 1308–1320.
- Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miró, J.V., López-Soler, A., Plana, F. and Artíñano, B. (1998). Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particle Levels and Sources. *Atm. Env* 32, 1963–1978.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artíñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Garcia dos Santos, S., Fernandez Patier, R., La Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J.J. (2004a). Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334–335, 359–376.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artíñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., Ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J. (2004b). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547–6555.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., & more 12. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.*, 42, 3964–3979.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M. (2009). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4575–4591.
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M.C., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., Pallarés, M., Reina, F. (2014). 2001–2012 trends on air quality in Spain. *Science of the Total Environment* 490, 957–969.
- Raza, S.S., Avila, R., Cervantes, J. (2001). A 3-D Lagrangian stochastic model for the meso-scale atmospheric dispersion applications. *Nuclear Engineering and Design* 208 (1), 15–28.
- Ren, C. e Tong, S. (2006). Temperature modifies the health effects of particulate matter in Brisbane, Australia. *Int. J. Biometeorol.*, 51, 87–96.
- Ribeiro, C. (2005). *Aplicação de um modelo meteorológico e de qualidade do ar a Portugal*. Dissertação apresentada à Univ. de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Poluição Atmosférica.
- Rodhe, H. (1989). Acidification in a global perspective. *Ambio* 18, 155–160.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O. (2001). Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and E. Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433–2447.
- Russell, A. (1988). *Mathematical Modeling of the Effect of Emission Sources on Atmospheric Pollutant Concentrations* (In Watson, A.Y., Bates, R.R., Kennedy, D ed.). Washington, D.C.: Air Pollution, The Automobile, and Public health, by Health Effects Institute. Nacional Academy Press ISBN 10: 0-309-3276-3.
- Sá, M.E. (2008). *Previsão da exposição humana à poluição atmosférica a nível nacional*. Tese de mestrado em engenharia do ambiente da Universidade de Aveiro.
- Sabiha-Javied, Mehmood, T., Chaudhry, M.M., Tufail, M., Irfan, N. (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchem J.* 91, 94–99.
- Salma, I., Maenhaut, W., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., Meixner, F.X., Garstang, M. (1997). Combined application of INAA and PIXE for studying the regional aerosol

- composition in southern Africa. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 216, 143–148.
- Samara, C. (2005). Chemical Mass Balance Source Apportionment of TSP in a Lignite-Burning Area of Western Macedonia, Greece. *Atmospheric Environment* 39, 34, 6430–6443.
- Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M.C., Escrig, A., Sanfelix, V., Carratalá, A., Nicolás, J.F., Yubero, E., Crespo, J., Alastuey, A., Monfort, E. Miró, J.V., Querol, X. (2010). Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition. A case study in Southeast Spain. *Science of the Total Environment* 408, 4999–5009.
- Sarmento, S. M., Verburg, T. G., Almeida, S. M., Freitas, M. C., Wolterbeek, H. T. (2009). Robustness of different regression modelling strategies in epidemiology: a time-series analysis of hospital admissions and air pollutants in Lisbon (1999–2004). *Environmetrics* 2011, 22, 86–97.
- Saxe, H. e Larsen, T. (2004). Air pollution from ships in three Danish ports. *Atmospheric Environment* 38, 4057–4067.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A, Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837–3855.
- Schembari, C., Cavalli, F., Cuccia, E., Hjorth, J., Calzolari, G., Pérez, N., Pey, J., Prati P., Raes, F. (2012). Impact of a European directive on ship emissions on air quality in Mediterranean harbours. *Atmos. Environ.* 61, 661–669.
- Schwartz, J. (1997). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Tucson. *Epidemiol.* 8, 371–7.
- Schwartz, J. (2000). Harvesting and long-term exposure effects in the relation between air pollution and mortality. *Am J Epidemiol.*, 151(5), 440–8.
- Schwartz, J. e Morris, R. (1995). Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Detroit, Michigan. *Am J Epidemiol.* 142(1), 23–35.
- Schwartz, J., Laden, F., Zanobetti, A. (2002). The concentration-response relation between PM_{2.5} and daily deaths. *Environ. Health Perspect.* 110, 1025–1029.
- Sehmel, G. (1980). Particle and gas dry deposition: A review. *Atmos. Environ.*, 14, 983–1011.
- Seinfeld, J. e Pandis, S. (1998). Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc.
- Shrestha, R.M., Kim Oanh, N.T., Shrestha, R. P., Rupakheti, M., Rajbhandari, S., Permadi, D.A., Kanabkaew, T., Iyngararasan, M. (2012). Atmospheric Brown Cloud (ABC) Emission Inventory Manual, United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya. ISBN: 978-92-807-3325-9.
- Silibello, C., Calori, G., Brusasca, G., Giudici, A., Angelino, E., Fossati, G., Peroni, E., Bugarza, E. (2008). Modelling of PM₁₀ Concentrations Over Milano Urban Area Using two Aerosol Modules. *Environmental Modelling & Software*, 23, 333–343.
- Silva, A.V., Almeida, S.M., Freitas, M.C., Marques, A.M., Silva, A.I., Ramos, C.A., Pinheiro, T. (2012). INAA and PIXE characterization of heavy metals and rare earth elements emissions from phosphorite handling in harbours. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 294 (2), 277–281.
- Simon, H., Allen, D.T., Wittig, A.E. (2008). Fine particulate matter emissions inventories: comparison's of emissions estimates with observations from recent field programs. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 58 (2), 320–343.
- Sinha, P., Hobbs, P.V., Yokelson, R.J., Christian, T.J., Kirchstetter, T.W., Bruintjes, R. (2003). Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 37, 2139–2148.

- Sokhi, R., Fisher, B., Lester, A., McCrae, I., Bualert, S., Sootornstit, N. (1998). Modelling of air quality around roads. *Proceedings of the 5th International Conference on Harmonisation with Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes*. Greece.
- Srivastava, A. e Rao, B.P. (2011). Urban Air Pollution Modelling. Em D. Popovic, *Air Quality-Models and Applications*. InTech.
- Streets, D.G., Guttikunda, S.K., Carmichael, G.R. (2000). The growing contribution of sulphur emissions from ships in Asian waters - 1988–1995. *Atmos Environ* 34, 4425–4439.
- Symons, J.M., Wang, L., Guallar, E., Howell, E., Dominici, F., Schwab, M., Ange, B.A., Samet, J., Ondov, J., Harrison, D., Geyh, A. (2006). A case-crossover study of fine particulate matter air pollution and onset of congestive heart failure symptom exacerbation leading to hospitalization. *Am. J. Epidemiol.* 164, 421–433.
- Tegen, I. e Schepanski, K. (2009). The global distribution of mineral dust. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 7, 012001.
- Thurston, G.D. e Spengler, J.D. (1985). A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 24, 1245-1256.
- Toraño, J., Torno, S., Diego, I., Menendez, M., Gent, M. (2009). Dust emission calculations in open storage piles protected by means of barriers, CFD and experimental tests. *Environ Fluid Mech* 9, 493-507.
- Triverdi, R., Chakraborty, M.K. e Tewary, B.K. (2008). Dust dispersion modeling using fugitive dust model at an opencast coal project of Western Coalfields Limited, India. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71-78.
- Tsuang, B. (2003). Quantification on the source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosol by a Gaussian plume trajectory model: Part I theory. *Atmospheric Environment* 37 (28), 3981–3991.
- UNEP/WMO. (2011). *Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone: Summary for Decision Makers*. ISBN: 978-92-807-3142-2.
- US-EPA. (1995a). *Introduction to Fugitive Dust Sources. Chap. 13.2 U.S.* Washington. DC.: AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Environmental Protection Agency.
- US-EPA. (1995b). *User's guide for the industrial source complex (ISC3) dispersion models-User instructions*. Research Triangle Park, NC: EPA publication. No. EPA-451/B-95-003a.
- US-EPA. (1996). *Requirements for preparation, adoption, and submittal of implementation plans; Final rule*. Republishing the US EPA Guideline on Air Quality Models, 61 Fed. Reg. 41837-41894.
- Vecchi, R., Marazzan, G., Valli, G. (2007). A study on nighttime-daytime PM10 concentration and elemental composition in relation to atmospheric dispersion in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 41, 2136-2144.
- Venkatesan, R., Mathiyarasu, R., Somayaji, K.M. (2002). A study of atmospheric dispersion of radionuclides at a coastal site using a modified Gaussian model and a mesoscale sea breeze model. *Atmospheric Environment* 36 (18), 2933–2942.
- Venkatram, A., Karamchandani, P., Prasad, P., Sloane, C., Saxena, P., Goldstein, R. (1997). The development of a model to examine source-receptor relationships for visibility on the Colorado Plateau. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 286-301.

- Vesovic, V., Auziere, A., Galviac, G., Dauriat, A. (2001). Modelling of the dispersion and deposition of coarse particulate matter under neutral atmospheric conditions. *Atmospheric Environment* 35 Supplement No 1, S99-S105.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S. (2002). Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861–5875.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Menéndez, M. (2003). PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment* 37, 2879–2891.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *J. Aerosol Sci.*, 39, 827–849.
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I., Aardenne, J. (2014). Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment* 90, 96–105.
- Vicente, A., Alves, C., Calvo, A.I., Fernandes, A.P., Nunes, T., Monteiro, C., Almeida, S.M., Pio, C. (2013). Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season. *Atmospheric Environment* 71, 295–303.
- Vigotti, M. A., Chiaverini, F., Biagiola, P., Rossi, G. (2007). Urban air pollution and vascular reactivity and endothelial function. *Circulation* 111, 2913–2920.
- Visser, H., Buring, E., Breugel, P.B.V. (2001). Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands. *National Institute for Public Health and the Environment, RIVM*.
- Vrins, E. e Schulze, F. (1996). Fugitive dust emission estimates using a dust dispersion model. *4th workshop on harmonisation within atmospheric dispersion modelling for regulatory*. Oostende Belgium.
- Wang, C., Corbett, J.J., Firestone, J. (2008). Improving spatial representation of global ship emissions inventories. *Environmental Science & Technology* 42, 193–199.
- Watson, J.C. (2000a). *Fugitive dust emissions. Air Pollution Engineering Manual*. New York: Davis, W. T., Ed.; John Wiley & Sons Inc.
- Watson, J. G. (2000b). *Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of current knowledge and needed research*. DRI Document No.6110.4F.
- Watson, J.G., Chow, J.C., DuBois, D., Green, M., Frank, N., Pitchford, M. (1997). *Guidance for network design and optimum site exposure for PM_{2.5} and PM₁₀*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park NC 27711.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E. (2002). Receptor Modeling Application Framework for Particle Source Apportionment. *Chemosphere* 49 (9), 1093–1136.
- WHO – World Health Organization. (1999a). *Hazard Prevention and Control in the Work Environment: Airborne Dust-WHO/SDE/OEH/99.14*. Geneva: Occupational and Environmental Health, Department of Protection of the Human Environment, World Health Organization.
- WHO – World Health Organization. (1999b). *Monitoring ambient air quality for health impact assessment*. WHO Regional Publications, European Series, ISBN 92 890 1351 6.

- WHO – World Health Organization. (2006a). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. Geneva.
- WHO – World Health Organization. (2006b). Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. Em W. R. Europe (Ed.), *Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution*. Copenhagen.
- WHO – World Health Organization. (2013a). Health effects of particulate matter. ISBN 978 92 890 00017.
- WHO – World Health Organization. (2016a). *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease*. ISBN 978 924 151135 3.
- WHO – World Health Organization. (2016b). *Preventing disease through healthy environments. A global assessment of the burden of disease from environmental risks*. ISBN 978 92 4 156519 6.
- Winiwarter, W., Kuhlbusch, T., Viana, M., Hitzengerger, R. (2009). Quality considerations of European PM emission inventories. *Atmospheric Environment* 43, 3819-3828.
- Yang, C. Y. (2008). Air pollution and hospital admissions for congestive heart failure in a subtropical city: Taipei, Taiwan. *J. Toxicol. Environ. Health A* 71, 1085–1090.
- Yang, C.-Y., Chen, Y.-S., Yang, C.-H., Ho, S.-C. (2004). Relationship between ambient air pollution and hospital admissions for cardiovascular diseases in Kaohsiung, Taiwan. *J. Toxicol. Environ. Health A* 67, 483–493.
- Zanobetti, A. e Schwartz, J. (2005). The effect of particulate air pollution on emergency admissions for myocardial infarction: A multicity case-crossover analysis. *Environ. Health Perspect.* 113: 978–982.
- Zanobetti, A., Franklin M., Koutrakis, P., Schwartz, J. (2009). Fine particulate air pollution and its components in association with cause-specific emergency admissions. *Environ Health Glob Access Sci Sour* 8:58.
- Comissão das Comunidades Europeias (2007). Comunicado da Comissão: Comunicação relativa a uma política portuária europeia, 18 de outubro de 2007.
- CE – Comissão Europeia. (2013a). Comunicado da Comissão Europeia: Portos: um motor para o crescimento. *COM(2013) 295 final*.
- CE – Comissão Europeia. (2013b). Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework on the market access to port services and the financial transparency of ports. *SWD (2013) 181 final*.
- CE – Comissão Europeia. (2013c). Comunicação da CE: “Um Programa Ar Limpo para a Europa”. *COM (2013/918 final)*.
- CE – Comissão Europeia. (2013d). Portos marítimos europeus no horizonte de 2030: os desafios. *Nota informativa da comissão europeia de 23 de maio de 2013. MEMO 13/448*.
- Decreto Regulamentar nº 23/98, de 14 de Outubro, que altera os limites do Parque Natural da Arrábida, constantes no Decreto-Lei nº 622/76, de 28 de julho.
- Decreto-Lei nº 430/80 de 1 de Outubro, criação da Reserva Natural Do Estuário do Sado.
- Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de setembro, que transpõe a Diretiva n.º 2008/50/CE, do Conselho, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.
- Decreto-Lei nº 43/2015, de 27 de março. Primeira alteração ao Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de setembro, que estabelece o regime da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.

- DC – Decisão do Conselho. (2013). Decisão do Conselho 2013/0448 (LNE) relativa à aceitação da alteração ao Protocolo de 1999 à Convenção de 1979 sobre a poluição atmosférica transfronteiriça a longa distância, relativo à redução da acidificação, da eutrofização e do ozono troposférico.
- Diretiva 92/43/CEE, de 21 de maio de 1992 - “Diretiva Habitats”, relativa à preservação dos habitats naturais e da fauna e da flora selvagens.
- Diretiva 2001/80/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro de 2001, relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.
- Diretiva 2001/81/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro, relativa ao estabelecimento de valores-limite nacionais de emissão de determinados poluentes atmosféricos.
- Diretiva 2005/33/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 6 julho de 2005, relativa ao teor de enxofre nos combustíveis navais.
- Diretiva 2008/1/CE de 15 de Janeiro de 2008, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição (IPPC).
- Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.
- Diretiva 2009/147/CE, de 30 de Novembro de 2009 – “Diretiva Aves”, relativa à conservação das aves selvagens.
- Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição).
- Diretiva 2015/2193/UE do parlamento Europeu e do conselho de 25 novembro de 2015, relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de médias instalações de produção
- Diretiva 2016/2284/UE, de 14 de dezembro, relativa à redução das emissões nacionais de certos poluentes atmosféricos, que altera a Diretiva 2003/35/CE e revoga a Diretiva 2001/81/CE.
- EN 12341:2014. Ar ambiente- Método de medição gravimétrico normalizado para a determinação da concentração mássica PM10 ou PM2,5 da matéria particulada em suspensão.
- Regulamento (CE), Nº 725/2004, de 31 de março de 2004. Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao reforço da proteção dos navios e das instalações portuárias.
- ISO 14001:2015. Environmental management systems - Requirements with guidance for use. ISO-International Organization for Standardization.
- ISO 14031:2013. Environmental management - Environmental performance evaluation – Guidelines. ISO-International Organization for Standardization.
- UE – União Europeia. (2012). Parecer do Comité das Regiões ENVE -V-017. Revisão da política da EU em matéria de Qualidade do ar e emissões, maio de 2012.

- [URL1] *Comunicado de imprensa IP/13/1274 – Ambiente: novas medidas para garantir um ar mais puro na Europa*. Comissão Europeia (CE). Obtido em 4 de fevereiro de 2014, de http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-1274_pt.htm.
- [URL2] *Economic and Social Council. Guidance document on control techniques for emissions of sulphur, nitrogen oxides, volatile organic compounds and particulate matter (including PM10, PM2.5 and black carbon*. Economic Commision for Europe. Obtido em 7 de março de 2015, de

- https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2015/AIR/WGSR/ece.eb.air.wg.5.2017.2_Advance_version.pdf.
- [URL3] *Exposure: city level by country*. World Health Organization. Obtido em 2 de maio de 2013, de [URL:http://apps.who.int/gho/data/view.main.34201](http://apps.who.int/gho/data/view.main.34201).
- [URL4] *European Port Industry Sustainability Report 2016*. PORTOPIA. Obtido em 7 de dezembro de 2016, de <http://www.espo.be/media/news/EuropeanPortIndustrySustRep2016-dimished.pdf>
- [URL5] *World Health Organisation-Global health observatory (GHO) data*. Obtido em 15 de dezembro de 2016, de http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/en/
- [URL6] *World Health Organisation - Ambient (outdoor) air quality and health*. Obtido em 15 de dezembro de 2016, de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>
- [URL7] *Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. Press release No. 221, 2013*. Obtido em 25 de janeiro de 2014, de http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf
- [URL8] *Diesel engine exhaust carcinogenic. Press release No. 213, 2012*. Obtido em 15 de janeiro de 2014, de <http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/2012/mono105-info.php>.
- [URL9] *Terranova*. Obtido em 29 de dezembro de 2014, de <http://www.terranova.pt: http://www.terranova.pt/noticia/saude/petcoke-provoca-asma-problemas-cardiovasculares-e-cancro-do-pulmao-estudo-realizado>
- [URL10] *World Health Organization. Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution – RIVHAAP Project. Technical Report*. Obtido em 2 de fevereiro de 2015, de http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1
- [URL11] *ESPO Green Guide: Towards excellence in port environmental management and sustainability*. European Sea Ports Organization. Obtido em 7 de outubro de 2014, de http://www.espo.be/media/espopublications/espo_green%20guide_october%202012_final.pdf
- [URL12] *Green Guide - Annex 1: good practice examples in line with the 5 Es*. European Sea Ports Organization. Obtido em 7 de outubro de 2014, de http://www.ecoport.com/templates/frontend/blue/images/pdf/Annex%201_Good%20Practices_Version%202_July%202013.pdf
- [URL13] *EUROSTAT*. Obtido em 7 de abril de 2015 de http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Maritime_transport_of_goods_-_quarterly_data.
- [URL14] *UNIDO/UNEP-MAP/MED POL on Industrial Emission Factors*. Obtido em 3 de março de 2015, de <https://wedocs.unep.org/rest/bitstreams/9098/retrieve>
- [URL15] *Instituto Conservação Natureza e Florestas*. Obtido em 5 de janeiro de 2013, de <http://www.icnf.pt/portal/naturaclas/rn2000>
- [URL16] *Relatório e Contas 2015*. Administração dos Portos de Setúbal e Sesimbra, SA. Obtido em 16 de fevereiro de 2016, de <http://www.portodesetubal.pt/files/2016/RC-APSS-2015-completo.pdf>
- [URL17] *Comunicação 23 de novembro: APSS auditada com sucesso na componente ambiental*. Obtido em 16 de fevereiro de 2016, de http://www.portodesetubal.pt/files_noticias/2016/APPS_audit_sucesso_comp_Ambiental_23112016.pdf.
- [URL18] *Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos*. Obtido de <http://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=1&idItem=1.1>

- [URL19] Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses. Obtido em 14 de outubro de 2014, de <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>
- [URL20] UK National Atmospheric Emissions Inventory. Obtido em 16 de abril de 2014, de <http://naei.defra.gov.uk/>
- [URL21] INERPA – Inventário Nacional de Emissões Atmosférica. Obtido em 12 de junho de 2012, de <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=150>
- [URL22] ESPO - *European Ports Work*. Obtido em 20 de março de 2016, de [https://www.espo.be/media/espopublications/FINAL_European%20Ports%20Work%20\(2015\).pdf](https://www.espo.be/media/espopublications/FINAL_European%20Ports%20Work%20(2015).pdf)
- [URL23] IAPH - *International Association of Ports and Harbours*. Obtido em 18 de fevereiro de 2016, de <http://www.espo.be/news/espo-reveals-new-top-10-environmental-priorities-o>
- [URL24] Pilbara Ports Authority. Dust Management Leading practice guidelines (A232535). Obtido em 10 de setembro de 2015, de [https://www.pilbaraports.com.au/PilbaraPortsAuthority/media/Documents/PORT%20HEDLAND/ENVIRONMENT%20AND%20HERITAGE/Dust-Management-Leading-Practice-Guidelines-\(A232535\).pdf](https://www.pilbaraports.com.au/PilbaraPortsAuthority/media/Documents/PORT%20HEDLAND/ENVIRONMENT%20AND%20HERITAGE/Dust-Management-Leading-Practice-Guidelines-(A232535).pdf)
- [URL25] AQMP – *Air Quality Monitoring Program - Port of Long Beach Air Quality Monitoring Plan*. Obtido em 16 de outubro de 2016, de [http://caap.airsis.com/Documents/POLB%20-202015%20Annual%20Monitoring%20Report%20-%20FINAL%20\(05-06-16\).pdf](http://caap.airsis.com/Documents/POLB%20-202015%20Annual%20Monitoring%20Report%20-%20FINAL%20(05-06-16).pdf)
- [URL26] AQMP - *Air Quality Monitoring Program - Port of Long Beach Quality Assurance Plan for the Air Quality Monitoring Program*. Obtido em 13 de outubro de 2016, de <http://caap.airsis.com/Documents/POLA%20-%20Year%2011-%20Annual%20Monitoring%20Report%20-%2008-30-16.pdf>
- [URL27] APDL – Administração dos Portos do Douro, Leixões e Viana do Castelo. Relatório de Sustentabilidade 2015. Obtido em 15 de novembro de 2016, de http://www.apdl.pt/documents/10180/43112/Rel_Sust_2015.pdf/1da6f5f1-f06d-4da3-a2c8-72305e09745a
- [URL28] Peter Barham Environmental Ltd. Good Environmental Management is Good Port Management. Obtido em 10 de fevereiro de 2015, de <http://www.peterbarhamenvironment.com/Work.html>
- [URL29] PERS – Port Environmental Review System. Brochura. Obtido de <http://www.ecoport.com/templates/frontend/blue/images/pdf/PERSBrochure2011.pdf>
- [URL30] EMAS – Eco-Management and Audit Scheme. Obtido em 25 de fevereiro de 2015, de http://ec.europa.eu/environment/emas/index_en.htm